

SÉRIE A, N° 901

N° D'ORDRE :

1718

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. René FABRE

Préparateur du cours de Toxicologie à la Faculté de Pharmacie de Paris
Pharmacien en chef de l'Hôpital Necker

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CONSTITUTION DE
LA RÉSORCINE ET DE QUELQUES-UNS DE SES
DÉRIVÉS..

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7^o juin 1922 devant la Commission d'examen.

MM. HALLER..... *Président.*

FABRY..... }
BLAISE..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1922



SÉRIE A, N° 901

N° D'ORDRE :

1718

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. René FABRE

Préparateur du cours de Toxicologie à la Faculté de Pharmacie de Paris
Pharmacien en chef de l'Hôpital Necker

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CONSTITUTION DE
LA RÉSORCINE ET DE QUELQUES-UNS DE SES
DÉRIVÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 juin 1922 devant la Commission d'examen.

MM. HALLER..... *Président.*

FABRY..... } *Examineurs.*
BLAISE..... }



PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1922

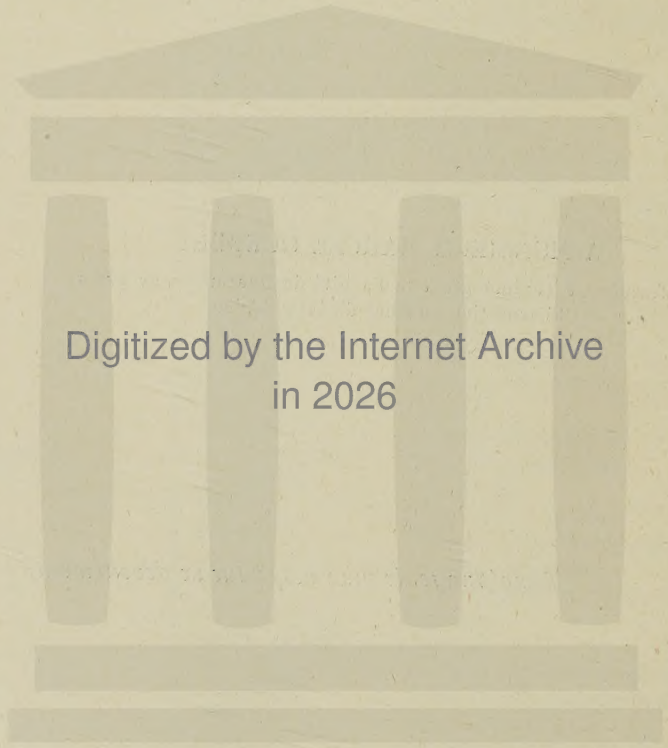
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

	MM.	
<i>Doyen</i>	MOLLIARD, <i>Prof...</i>	Physiologie végétale.
<i>Doyen honoraire</i>	P. APPELL.	
<i>Profess. honoraires.</i>	P. PUISEUX.	
	VÉLAIN.	
	BOUSSINESQ	
	BOUTY.	
	E. PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Electrotechnique générale.
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécan. céleste.
	HAUG.....	Géologie.
	H. LE CHATELIER.	Chimie générale.
	G. BERTRAND....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
	CAULLERY.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés)
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie minérale.
	EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Anatomie et physiologie comparées.
	ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Mécanique rationnelle.
<i>Professeurs</i>	Cl. GUICHARD.....	Géométrie supérieure.
	LAPICQUE.....	Physiologie.
	GENTIL.....	Géographie physique.
	VESSIOT.....	Théorie des groupes et calc. des variat.
	COTTON.....	Physique générale.
	DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
	C FABRY.....	Physique.
	CHARLES PÉREZ...	Zoologie
	LÉON BERTRAND...	Géologie appliquée et géologie région.
	DANGEARD.....	Botanique (Enseignement P. C. N.).
	LESPIEAU.....	Théories chimiques.
	LEDUC.....	Physique théorique et phys. céleste.
	MONTEL.....	Mathématiques générales.
	MAURAIN.....	Physique du Globe.
	HEROUARD.....	Zoologie.
	RÉMY PERRIER...	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	SAGNAC.....	Physique théorique et physique céleste.
	RABAUD.....	Biologie expérimentale.
	PORTIER.....	Physiologie.
	BLAISE... ..	Chimie organique.
	PÉCHARD.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	AUGER.....	Chimie analytique.
	M. GUICHARD.....	Chimie minérale.
	GUILLET.....	Physique.
<i>Secrétaire</i>	D. TOMBECK	

A MONSIEUR MARCEL GUERBET

Professeur de Toxicologie à la Faculté de Pharmacie de Paris
Pharmacien en Chef de l'Hôtel-Dieu

Témoignage de mon respectueux dévouement.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

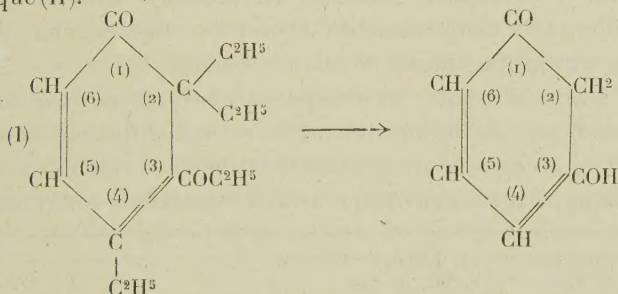
CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CONSTITUTION DE LA RÉSORCINE ET DE QUELQUES-UNS DE SES DÉRIVÉS

INTRODUCTION

Le but que nous nous sommes proposé, dans ce travail, a été l'étude de dérivés de la résorcine, permettant d'apporter quelques preuves à l'existence des formes tautomères de ce composé.

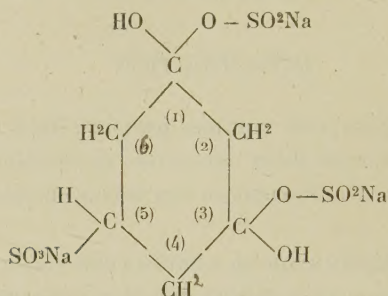
On sait que la résorcine se conduit vis-à-vis de divers réactifs tantôt comme un diphenol, tantôt comme une dicétone, ou comme un composé à la fois mono-phénolique et mono-cétonique. Plusieurs auteurs ont, en effet, déjà abordé ce problème.

Herzig et Zeisel ⁽¹⁾ étudiant la préparation des résorcines éthylées, par l'action de l'iodure d'éthyle sur la résorcine, en présence de potasse alcoolique, obtinrent simultanément les dérivés di, tri, et tétra-éthylés. Par la méthode de Zeisel, ils établirent que, dans la tétra-éthylrésorcine, un seul des groupes éthyle est en combinaison éthoxylée, et ils attribuèrent à ce composé la formule suivante (I), dérivant d'une forme tautomère de la résorcine à la fois phénolique et cétonique (II).



⁽¹⁾ *Mon. f. Chem.*, t. II, p. 298.

Plus récemment, Fuchs et Elsner ⁽¹⁾, par action du bisulfite de soude sur la résorcine, obtinrent un dérivé de formule : $C^6H^9S^3O^{11}Na^3$, correspondant à la combinaison bisulfitique de l'acide dihydrorésorcinesulfonique sym. :



Dans ce cas la résorcine a agi sous sa forme dicétonique.

La mise en évidence des groupes carbonyle a été tentée au moyen d'autres réactifs de la fonction cétone. Baeyer ⁽²⁾ ne parvint pas à combiner la résorcine avec l'hydroxylamine. Le même auteur, en outre, combina ce diphénol à la phénylhydrazine, en solution benzénique et obtint un dérivé de formule : $C^6H^4(OH)^2 + 2C^6H^5NH.NH^2$, qui n'est pas une hydrazone. Herzig et Zeisel ne purent préparer d'oxime ou d'hydrazone des résorcines éthylées ⁽³⁾.

Nous avons tenté de faire agir la semicarbazide sur la résorcine et ses dérivés alkylés, en opérant suivant le mode habituel, en liqueur acétique, en présence d'acétate de sodium, à la température du laboratoire. Dans aucun cas, nous n'avons pu obtenir de semicarbazone.

Il semble donc que les groupes carbonyle de la résorcine, agissant sous sa forme tautomère, entrent difficilement en réaction avec les divers réactifs de la fonction cétone. Nous avons apporté une nouvelle preuve de l'existence de cette forme

⁽¹⁾ *D. Chem. G.*, t. LIII, p. 886.

⁽²⁾ *D. Chem. G.*, t. XIX, p. 163.

⁽³⁾ *D. Chem. G.*, t. XXII, p. 2194.

en effectuant la détermination de la réfraction moléculaire. Cette donnée nous a permis de confirmer les résultats obtenus par les divers auteurs précédents, en attribuant à la tétraéthylrésorcine la formule que nous avons indiquée.

Il est bien évident que si la résorcine peut se comporter vis-à-vis des divers agents soit comme une dicétone, soit comme un corps monocétone et monophénol, on pourra profiter de la grande faculté réactionnelle des atomes d'hydrogène des groupes $[-CH^2-CO-]$ et $[-CH=COH-]$ pour obtenir des dérivés de condensation avec de nombreux réactifs, en utilisant les modes opératoires employés, par exemple, dans le cas du camphre.

De telles combinaisons ont d'ailleurs été effectuées par plusieurs chimistes. Herzig et Zeisel ⁽¹⁾ ont décrit des dérivés éthylés obtenus en présence d'éthylate de sodium. Walter ⁽²⁾ utilisa le même réactif pour préparer la mono-nitroso-résorcine. Le facile remplacement de certains atomes d'hydrogène dans la résorcine, a permis à Kostanecky ⁽³⁾ d'obtenir l'acide β -résorcylique, par simple ébullition d'une solution aqueuse concentrée de bicarbonate de potasse et de ce diphénol.

L'emploi du méthylate de sodium, préconisé par M. Guerbet, et utilisé avec succès par cet auteur dans ses travaux sur le camphre et ses dérivés, devait pouvoir donner de bons résultats pour obtenir des produits de condensation de la résorcine avec divers réactifs. Le méthylate de sodium est en effet un excellent agent de condensation, l'alcool méthylique libéré par la formation de la résorcine sodée, par exemple, n'intervenant pas dans les réactions pour former des dérivés alkylés et nuire ainsi au rendement de l'opération.

En fait, ce réactif nous a permis d'obtenir, avec des rendements excellents, les dérivés éthylés de Herzig et Zeisel, la

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

⁽²⁾ *D. Chem. G.*, t. XVII, p. 407.

⁽³⁾ *D. Chem. G.*, t. XVIII, p. 1983.

mono-nitrosorésorcine de Walter, ainsi que la dinitrosorésorcine ; il nous a aussi été utile pour fixer l'anhydride carbonique sur la résorcine, afin d'obtenir l'acide β -résorcylique, par un mode opératoire analogue à celui de la formation de l'acide salicylique.

Nous avons, en outre, tenté l'emploi de ce réactif de condensation, pour la préparation d'un dérivé benzylidénique de la résorcine dans des conditions identiques à celles qui permettent l'obtention du benzylidèncamphre. Dans ce cas, la réaction est très vive, mais il nous a été impossible d'isoler de produit cristallisé, la combinaison de la résorcine et de l'aldéhyde benzoïque ne donnant qu'un produit amorphe et non défini. Ce composé a pu cependant nous fournir, sous l'action de l'acide acétique, un corps cristallisé, dont nous avons établi la constitution.

Dans le cas du xanthidrol, qui possède un oxhydryle entrant facilement en réaction pour donner des produits de condensation avec de nombreux corps, l'action du méthylate de sodium a été aussi très énergique et a conduit à des produits résineux et colorés. L'acide acétique, au contraire, nous a permis d'obtenir les dérivés mono et di-xanthylés de la résorcine.

Contrairement à la résorcine, les autres diphenols, la pyrocatéchine et l'hydroquinone, ne réagissent pas ou réagissent difficilement sur les réactifs précédemment cités, ce qui tend bien à démontrer l'aptitude réactionnelle spéciale de certains atomes d'hydrogène de ce composé.

Nous avons cherché à nous rendre compte des places de substitution dans le noyau de la résorcine. Dans le cas des dérivés nitrosés et des acides résorcyliques, il a été démontré par les auteurs qui ont préparé ces corps que la première substitution se faisait toujours en (4), c'est-à-dire en para par rapport à l'un des oxhydryles, la seconde se plaçant en (2), donc en ortho par rapport à celui-ci. Nous avons constaté que dans le cas des dérivés que nous avons étudiés, les

substitutions avaient lieu effectivement dans cet ordre, et nous avons apporté de nouvelles preuves à la solution du problème de la constitution des dérivés de la résorcine.

Dans l'exposé de ce travail, nous indiquerons donc successivement les recherches que nous avons entreprises dans le but de démontrer l'existence de groupes carbonyle dans la résorcine ou ses dérivés, puis celles qui nous ont permis de préparer divers dérivés de substitution de ce diphénol.

Nous diviserons notre étude en six chapitres :

I. — Contribution à l'étude de la préparation et de la constitution des résorcines éthylées.

II. — Etude des réactions permettant la mise en évidence des fonctions cétoniques de la résorcine.

III. — Etude des nitrosorésorcines.

IV. — Fixation de l'anhydride carbonique sur la résorcine. Etude de la préparation de l'acide β -résorcylrique et de quelques dérivés.

V. — Etude de la condensation de la résorcine et de l'aldéhyde benzoïque.

VI. — Etude de la condensation de la résorcine et du xanthidrol.

Ce travail a été exécuté dans le laboratoire de M. le professeur Guerbet, professeur de Toxicologie à la Faculté de pharmacie. A ce maître bienveillant, dont les conseils nous furent toujours précieux, nous sommes heureux d'adresser ici l'expression de notre profonde reconnaissance et de notre respectueux dévouement.

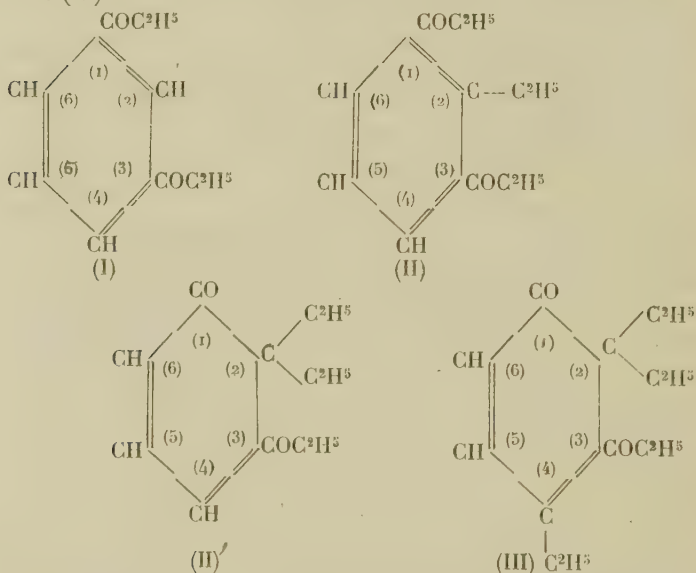
CHAPITRE PREMIER

Contribution à l'étude de la préparation et de la constitution des éthylrésorcines.

PARTIE THÉORIQUE

Les résorcines éthylées ont une grande importance dans l'étude de la tautomérisation de la résorcine. Elles ont en effet permis à Herzig et Zeisel ⁽¹⁾, d'établir avec netteté sa forme cétonique dans le cas de son dérivé tétraéthylé.

Lorsqu'on fait agir sur la résorcine, en solution alcoolique alcalinisée par la quantité théorique de potasse, un excès d'iodure d'éthyle, on obtient un mélange de dérivés éthylés. Les auteurs précédents ont isolé du produit de la réaction, les résorcines diéthylée (I), triéthylée (II) et tétraéthylée (III); cette dernière est susceptible de donner par l'action de l'acide iodhydrique, une forme tautomère de la triéthylrésorcine (II') :



⁽¹⁾ *Loc. cit.*

En somme, c'est surtout dans le cas de la tétraéthylrésorcine que la forme cétonique de la résorcine apparaît le plus clairement. La constitution de ce dérivé est démontrée par ce fait que sous l'action de l'acide iodhydrique, il ne perd qu'un seul groupe éthyle à l'état d'iodure d'éthyle ; un seul groupe éthyle existe donc à l'état de combinaison éthoxylée.

Dans le cas de la diéthylrésorcine et de la triéthylrésorcine, l'application de la méthode de Zeisel démontre au contraire qu'il existe dans ces composés deux groupes (OC^2H^5) ; le dérivé triéthylé cependant, fournit, dans ce dosage, un résultat inférieur au résultat théorique, ce qui tend à prouver l'existence d'une faible quantité de composé (II'), sans que les deux formes aient pu être séparées.

La détermination de la réfraction moléculaire de la tétraéthylrésorcine nous a permis de confirmer les résultats de Herzig et Zeisel.

Afin de nous rendre compte de l'influence des substitutions sur la facilité d'éthylation de la résorcine, nous avons soumis à l'action de l'iodure d'éthyle, en solution alcoolique alcalinisée par la potasse, la chloro-4-résorcine, dont la préparation a été indiquée par Reinhard (1). Nous avons constaté que l'alkylation se faisait alors plus lentement, et que l'on obtenait surtout le dérivé diéthylé, accompagné d'une faible proportion de dérivé triéthylé. Dans celui-ci, un seul des groupes éthyle est à l'état de combinaison éthoxylée, la résorcine agissant alors sous sa forme monocétonique et monophénolique.

L'action du chlorure de sulfuryle sur la triéthylrésorcine en solution éthérée, fournit un dérivé chloré qui est un isomère de la chloro-4-triéthyl-2-2-3-résorcine, mais comme la triéthylrésorcine est presque uniquement constituée d'éther diéthylique de l'éthylrésorcine, la chlorotriéthylrésorcine qui en dérive, possède des propriétés différentes de celles du pro-

(1) *Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. XVII, p. 321.

duit de l'éthylation de la chloro-4-résorcine, la résorcine n'agissant pas sous la même forme dans les deux cas.

Les dérivés éthylés de la résorcine et de la chlororésorcine ont été préparés par l'action sur ces composés d'un excès d'iodure d'éthyle, en présence de méthylate de sodium. Les rendements ont été de l'ordre de ceux obtenus par la méthode de Herzig et Zeisel, mais l'opération a été plus rapide.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

PRÉPARATION DES RÉSORCINES ÉTHYLÉES. — Dans un ballon bien sec on pèse 280 g. d'alcool méthylique absolu, et on lui adapte un réfrigérant à reflux. On introduit petit à petit 27 g. 60 de sodium divisé en petits fragments. La réaction est très vive et la solution est complète. A celle-ci, on ajoute 33 g. de résorcine sèche. La liqueur prend une teinte rouge et l'on fait tomber petit à petit par une ampoule à robinet, 225 g. d'iodure d'éthyle fraîchement distillé (Eb. : 72°5). Le liquide s'échauffe dès les premières additions, et l'on maintient à la température du bain-marie pendant 5 à 6 heures, jusqu'à la neutralité de la réaction du mélange. On élimine alors complètement l'alcool par distillation, et l'on précipite le liquide huileux résiduel dans de l'eau distillée. On le dissout dans l'éther par agitation, et la solution éthérée est traitée par une solution de potasse à 1/10, à plusieurs reprises tant que la solution aqueuse se colore. On traite alors par une solution alcoolique de potasse à 5 o/o à la température du laboratoire pendant une demi-heure; puis l'on ajoute de l'eau et l'on sépare la solution éthérée. Après deux traitements à la potasse alcoolique, les composés phénoliques sont éliminés. La solution éthérée, desséchée sur du sulfate de soude sec, est distillée pour chasser l'éther, puis le résidu est soumis à la distillation fractionnée, sous pression réduite. On obtient ainsi les portions suivantes : 135°-145°,

145°-155°, 155°-165°, 165°-175°, et au-dessus de 175°, sous 40 mm. de pression, dans les proportions :

135°-145°.	. . .	42 cm ³
145°-155°.	. . .	20 »
155°-165°.	. . .	19 »
165°-175°.	. . .	36 »
> 175°	. . .	4 »

Par rectification des portions recueillies, nous avons pu séparer à un état de pureté très satisfaisant les dérivés di-, tri- et tétra-éthylés précédemment étudiés par Herzig et Zeisel.

Le mode opératoire préconisé par ces auteurs est le suivant : 100 g. de résorcine sont dissous dans un litre d'alcool absolu, on ajoute 204 g. de potasse, et l'on chauffe au bain-marie à dissolution. Dans la solution encore tiède, on introduit petit à petit 56 g. d'iodure d'éthyle, et l'on chauffe au bain-marie à disparition complète de l'alcalinité, ce qui demande deux à trois heures. On ajoute alors à nouveau des quantités égales aux précédentes de potasse et d'iodure d'éthyle et l'on chauffe à neutralité. Le reste de l'opération est identique à celui que nous avons indiqué plus haut.

En opérant sur le tiers des quantités indiquées, et en séparant sous 40 mm. comme précédemment, nous avons obtenu :

135°-145°.	. . .	40 cm ³
145°-155°.	. . .	17 »
155°-165°.	. . .	22 »
165°-175°.	. . .	32 »
> 175°	. . .	6 »

Nous voyons donc, par les résultats de cette première séparation, que les deux méthodes donnent sensiblement les mêmes rendements pour les divers dérivés éthylés de la résorcine. L'emploi de la première méthode utilisant le méthylate de sodium comme agent de condensation semble seulement présenter, dans ce cas, l'avantage de permettre d'opérer avec une dépense moindre de solvant, et, si l'opération est plus rapide,

c'est que dans la technique de Herzig et Zeisel, l'éthylate de potassium formé aux dépens de l'alcool éthylique et de la potasse, produit de l'eau, en proportion relativement faible, il est vrai, tandis que dans la méthode que nous proposons, le milieu est rigoureusement anhydre.

Les éthylrésorcines purifiées par rectification, présentaient les caractères indiqués par les auteurs précédents. Nous en avons vérifié la pureté par l'analyse, ainsi que les principales propriétés.

Diéthylrésorcine. $C^6H^4(OC^2H^5)^2 = C^{10}H^{14}O^2 = 166$.

Point d'ébullition = 136° - 142° (sous 40 mm.)

Analyse :

I.	Prise d'essai = 0 g. 1502	CO ² = 0 g. 4025	H ² O = 0 g. 1074
II.	» = 0 g. 1563	CO ² = 0 g. 4165	H ² O = 0 g. 1154
III.	» = 0 g. 2714	AgI = 0 g. 5933	

Soit :

	I	II	III	Calculé pour $C^{10}H^{14}O^2$
C o/o	73,08	72,77	—	72,30
H o/o	7,94	8,20	—	8,43
(OC ² H ⁵) o/o	—	—	54,01	54,21

Triéthylrésorcine. $C^{12}H^{18}O^2 = 194$.

Point d'ébullition = 149° - 155° (sur 40 mm.)

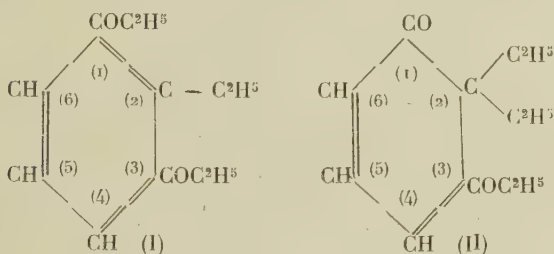
Analyse :

I.	Prise d'essai = 0 g. 1319	CO ² = 0 g. 3625	H ² O = 0 g. 1081
II.	» = 0 g. 1620	CO ² = 0 g. 4455	H ² O = 0 g. 1335
III.	» = 0 g. 2207	AgI = 0 g. 4542	

	I	II	III	Calculé pour $C^{12}H^{18}O^2$
C o/o	74,96	75,00	—	74,84
H o/o	9,11	9,16	—	9,28
(OC ² H ⁵) o/o	—	—	39,5	46,39

Les résultats fournis par le dosage des groupes (OC²H⁵) par la méthode de Zeisel diffèrent des chiffres théoriques. Il

faut en chercher la cause dans ce fait que la triéthylrésorcine produite dans la réaction d'éthylation est un mélange des formes (I) et (II) avec prépondérance de la forme (I).



Tétraéthylrésorcine ou triéthylrésorcine éthylée.

$$C^{12}H^{17}O(OC^2H^5) = C^{14}H^{22}O^2 = 222$$

Point d'ébullition = 168°-173° (sous 40 mm.)

Analyse :

I.	Prise d'essai = 0 g. 1351	CO ² = 0 g. 3762	H ² O = 0 g. 1183
II.	» = 0 g. 1433	CO ² = 0 g. 3996	H ² O = 0 g. 1263
III.	» = 0 g. 1942	AgI = 0 g. 2056	

Soit :

	I	II	III	Calculé pour C ¹⁴ H ²² O ²
C o/o	75,96	76,05	—	75,67
H o/o	9,72	9,78	—	9,91
(OC ² H ⁵) o/o	—	—	20,35	20,27

Détermination de la densité. $D_{\frac{0}{4}} = 0,9744$. $D_{19} = 0,9729$.

Détermination de l'indice de refraction. $n_D^{19} = 1,4980$.

Calcul de la réfraction moléculaire :

$$M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{P}{D} = 65,88$$

chiffre théorique pour C¹²H¹⁷O (OC²H⁵) = 65,514.

Action du chlorure de sulfuryle sur la triéthylrésorcine.

— 9 g. 70 de triéthylrésorcine sont dissous dans 30 cm³ d'éther anhydre et, à la solution placée dans un ballon sur-

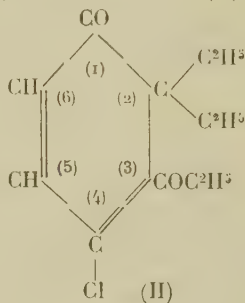
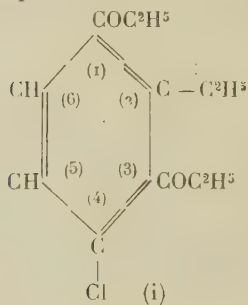
monté d'un réfrigérant à reflux, on ajoute goutte à goutte 6 g. 75 de chlorure de sulfuryle. La réaction est vive et le liquide entre en ébullition, tandis qu'il se dégage de l'anhydride sulfureux et de l'acide chlorhydrique. La solution étherée est ensuite agitée à plusieurs reprises avec de la soude diluée à 1/10, afin d'éliminer les acides formés dans la réaction. Après dessiccation et distillation de l'éther, le résidu est distillé sous pression réduite. Il se dégage pendant cette opération de l'acide chlorhydrique provenant d'une décomposition partielle du produit. On recueille à 162°-165°, sous 30 mm., un liquide qui, après lavage à la soude diluée, et dessiccation, donne à l'analyse les résultats suivants :

I. Prise d'essai	= 0 g. 1542	CO ²	= 0 g. 3573	H ² O	= 0 g. 1000
II. »	= 0 g. 1725	CO ²	= 0 g. 3974	H ² O	= 0 g. 1173
III. »	= 0 g. 2137	AgCl	= 0 g. 1276		
IV. »	= 0 g. 2301	AgCl	= 0 g. 1407		
V. »	= 0 g. 2506	AgI	= 0 g. 4721		

Soit :

	I	II	III	IV	V	Calculé pour C ¹² H ¹⁷ ClO ²
C o/o	63,19	62,84				63,02
H o/o	7,21	7,56				7,45
Cl o/o			14,75	15,12		15,54
(OC ² H ⁵) o/o					36,22	39,38

Ce produit est donc constitué principalement par de la chloro-4-triéthyl-1-2-3-résorcine (I), accompagnée d'une faible proportion de chloro-4-triéthyl-2-2-3-résorcine (II) :



C'est un liquide jaune, possédant une odeur beaucoup moins prononcée que celle de la triéthylrésorcine, ne se solidifiant pas, même si on le maintient pendant plusieurs jours dans un mélange de glace et de sel.

PRÉPARATION DES DÉRIVÉS ÉTHYLÉS DE LA CHLORO-4-RÉSORCINE. — La chloro-4-résorcine ayant servi à cette préparation a été obtenue suivant la technique de Reinhard ⁽¹⁾.

22 g. de résorcine sont dissous dans 100 cm³ d'éther anhydre et la solution étherée est placée dans un ballon sec, surmonté d'un réfrigérant à reflux. On ajoute alors petit à petit 13 g. 50 de chlorure de sulfuryle. La réaction est vive et l'éther entre en ébullition. Lorsqu'elle est terminée, l'éther est distillé et le résidu de chlororésorcine est purifié par distillation. La chlororésorcine passe à 255° à la pression ordinaire. Elle se solidifie en une masse incolore, fondant à 89°, très soluble dans l'eau et la plupart des solvants organiques.

L'alkylation de la chlororésorcine s'effectue comme celle de la résorcine, en employant 6 g. 90 de sodium (3/10 de mol.), 50 g. d'iodure d'éthyle (soit un peu plus que la quantité théorique, 3/10 de mol.) et 14 g. 45 de chloro-4-résorcine, (1/10 de mol.).

La réaction est moins vive que dans le cas de la résorcine, mais, au bout de 12 heures à la température du bain-marie, la réaction du liquide devient neutre. Après purification comme dans le cas précédent, la séparation des dérivés éthylés fournit trois portions par distillation sous 35 mm. de pression :

141°-146° . . .	17 cm ³
147°-151° . . .	6 »
152°-159° . . .	3 »

quelques gouttes seulement restant dans le ballon, au-dessus de 160°.

Après nouvelle rectification sous la même pression, les

(1) *Loc. cit.*

deux premières portions ont fourni le même composé passant entre 145° et 149° et se prenant en masse par refroidissement.

La portion (152° - 159°) se prend aussi en masse par refroidissement et nous avons étudié ces deux dérivés éthylés après purification par cristallisation dans l'alcool éthylique.

Produit passant de 145° à 149° , sous 35 mm. — Ce composé, par cristallisation dans l'alcool à 95° , fournit des aiguilles incolores, prismatiques, fondant à $32^{\circ}5$, très solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène et la plupart des solvants organiques.

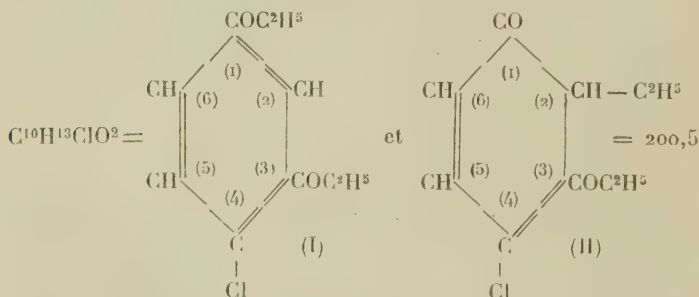
L'analyse du produit desséché donne les résultats suivants :

I.	Prise d'essai	= 0 g. 1450	CO ² = 0 g. 3139	H ² O = 0 g. 0837
II.	»	= 0 g. 1522	CO ² = 0 g. 3355	H ² O = 0 g. 0855
III.	»	= 0 g. 1852	AgCl = 0 g. 1325	
IV.	»	= 0 g. 1804	AgCl = 0 g. 1311	
V.	»	= 0 g. 2325	AgI = 0 g. 4370	

Soit :

	I	II	III	IV	V	Calculé pour C ¹⁰ H ¹³ ClO ²
C o/o	59,04	60,11				59,85
H o/o	6,42	6,24				6,48
Cl o/o			17,67	18,02		17,70
(OC ² H ⁵) o/o					36,20	44,88

Ce produit est donc un mélange des deux formes tautomères de la chloro-4-résorcine diéthylée, de formules :



avec prédominance de la forme (I).

CHAPITRE II

Etude des réactions permettant la mise en évidence des fonctions cétone dans la résorcine.

La fonction cétone est en général une fonction facile à mettre en évidence, car le groupe CO réagit facilement sur de nombreux réactifs, pour donner, avec élimination d'eau, des produits de condensation cristallisés, d'une identification commode. Parmi les réactifs le plus fréquemment utilisés dans ce but, nous citerons la phénylhydrazine, l'hydroxylamine et la semicarbazide.

Plusieurs auteurs ont tenté d'obtenir de tels dérivés en se basant sur l'existence des formes tautomères de la résorcine.

Baeyer ⁽¹⁾, en faisant agir sur la résorcine, le chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de carbonate de potasse, n'obtint aucun produit de condensation, alors que, dans le cas de la phloroglucine il sépara facilement une trioxime en opérant dans les mêmes conditions.

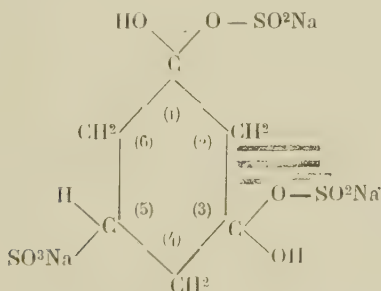
Le même auteur ⁽²⁾, par action de la phénylhydrazine, en présence de benzène, de préférence, obtint un produit cristallisé, fondant à 76°, et correspondant à la formule : $C^6H^4(OH)_2 + 2C^6H^5.NH.NH^2$. Ce composé n'est donc pas une hydrazone, mais une simple combinaison, sans élimination d'eau, de 2 molécules de phénylhydrazine avec une molécule de résorcine. La phloroglucine lui donna de même, à froid, une combinaison avec 2 molécules de phénylhydrazine, mais celle-ci est susceptible de perdre facilement deux molécules d'eau pour donner une di-hydrazone, tandis que la combinaison de la résorcine est très peu stable et se décompose sans jamais pouvoir permettre l'isolement d'une hydrazone.

⁽¹⁾ *D. Chem. G.*, t. XIX, p. 163.

⁽²⁾ *D. Chem. G.*, t. XXII, p. 2194.

Comme la semicarbazide est un excellent réactif de la fonction cétone, nous l'avons fait agir sur la résorcine, en utilisant les techniques ordinaires de préparation des semicarbazones. Ni dans le cas de la résorcine, ni celui d'aucun de ses dérivés éthylés, nous n'avons obtenu de semicarbazone. Si la tétra-éthylrésorcine, dont la constitution est bien nettement établie, et dans laquelle la résorcine agit sous sa forme monocétonique et monophénolique, n'a pas donné de résultat positif, nous pouvons l'attribuer à un empêchement stérique de même ordre que celui qu'ont signalé MM. Haller et Bauer ⁽¹⁾, dans le cas des camphres dialcoylés. En effet alors que le monométhylcamphre donne une oxime et une semicarbazone, il n'en est pas de même pour le diméthylcamphre, et ces auteurs ont pu séparer ces deux dérivés méthylés grâce à cette observation.

W. Fuchs et B. Elsner ⁽²⁾, ont préparé récemment un composé d'addition de la résorcine et du bisulfite de soude, dans lequel trois molécules de bisulfite de soude sont fixées sur ce corps. Ce composé, de formule : $C^6H^9S^3O^{11}Na^3$, maintenu, plusieurs heures, en présence d'un excès de soude, se transforme en sel de sodium de l'acide dihydrorésorcine-sulfonique symétrique : $C^6H^5(OH)^2_{1-3}(SO^3H)_5$, ce qui permet de donner à ce composé d'addition la formule :



⁽¹⁾ *C. R.*, t. CXLVIII, p. 1645 et t. CLVI, p. 1503.

⁽²⁾ *Loc. cit.*

où la résorcine réagit sous sa forme dicétonique. Ce composé constitue le seul produit préparé jusqu'à ce jour où les deux fonctions cétoniques de la résorcine aient pu être mises en évidence par une réaction caractéristique des cétones.

Action de la semicarbazide en liqueur acétique sur la résorcine et ses dérivés éthylés. — 4 g. 40 de résorcine sont dissous dans 20 cm³ d'acide acétique, en même temps que 7 g. d'acétate de sodium fondu. On ajoute à la solution 11 g. 28 de chlorhydrate de semicarbazide desséché. On chauffe quelques instants au bain-marie et l'on abandonne à la température du laboratoire (18°). Au bout d'un mois, la liqueur ne donne au contact de l'eau aucun précipité caractéristique de semicarbazone.

La même réaction effectuée avec les trois éthyl-résorcines précédemment préparées, a été également négative.

CHAPITRE III

Étude des nitroso-résorcines

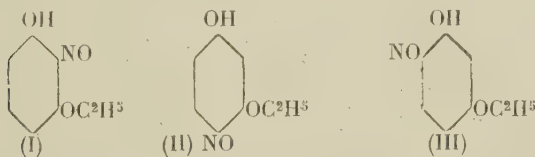
PARTIE THÉORIQUE

L'action de l'acide nitreux sur la résorcine a été étudiée par plusieurs chimistes, qui ont établi la préparation, les propriétés et la constitution des nitroso-résorcines.

Fèvre ⁽¹⁾ prépara la mononitroso-résorcine en faisant agir à froid sur la résorcine en solution alcoolique, le nitrite d'amyle en présence de lessive de soude. Employant une molécule de chacun des corps entrant en réaction, il obtint le dérivé mononitrosé cristallisant avec une molécule d'eau de sa solution dans l'alcool faible, et il en décrivit les propriétés.

Henrich ⁽²⁾ et Walter ⁽³⁾ obtinrent de même le dérivé monosubstitué en opérant la condensation d'une molécule de résorcine et une molécule de nitrite d'amyle en présence d'éthylate de sodium.

Kietaihl ⁽⁴⁾ étudia la constitution de cette mononitroso-résorcine. Pour résoudre ce problème, il prépara les 3 dérivés nitrosés de la monoéthyl-résorcine :



Par réduction du composé (II), il obtint un dérivé aminé dont le chlorhydrate, chauffé à 150° avec de l'acide chlorhydrique, perd son groupe éthoxyle et se transforme en chlorhydrate de l'amino-4-résorcine, identique au produit de

⁽¹⁾ *Bul. Soc. Chim.* (2), t. XXXIX, p. 585.

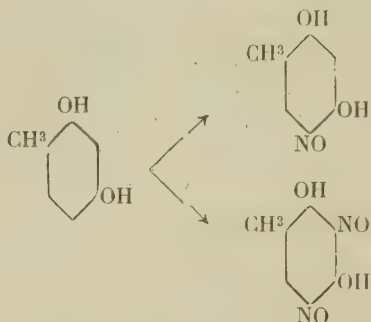
⁽²⁾ *D. Chem. G.*, t. XXV, p. 4191.

⁽³⁾ *D. Chem. G.*, t. XVII, p. 407.

⁽⁴⁾ *Wiener Mon.*, t. XIX, p. 536.

réduction de la mononitroso-résorcine de Fèvre. Dans celle-ci la substitution a donc lieu en (4), soit en para par rapport à l'un des oxydyles.

Fitz ⁽¹⁾ obtint le dérivé di-substitué en (2-4) en faisant agir sur une solution acétique de résorcine la quantité théorique de nitrite de potasse. Sa constitution fut établie par Kostanecki ⁽²⁾ qui constata, en particulier, que la crésorcine, ou méthyl-6-résorcine donne un dérivé mono- et un dérivé dinitrosé :



En résumé, la mononitroso-résorcine a été obtenue par action du nitrite d'amyle sur la résorcine, en présence d'éthylate de sodium, les modes opératoires variant suivant les auteurs ; la substitution a lieu en (4). La dinitroso-résorcine a été préparée par l'action de l'acide nitreux en liqueur acide, la substitution ayant lieu en (2-4). Seule la mononitroso-résorcine a été préparée par un procédé identique à celui qui donne le nitroso-camphre, par exemple, par substitution d'un atome d'hydrogène au moyen d'un reste (NO), en utilisant comme agent de condensation l'éthylate de sodium.

Nous avons tenté de réaliser la préparation de ces deux dérivés de substitution de la résorcine en faisant agir, en présence de méthylate de sodium, les quantités de nitrite

⁽¹⁾ *D. Chem. G.*, t. VIII, p. 631.

⁽²⁾ *D. Chem. G.*, t. XX, p. 3133.

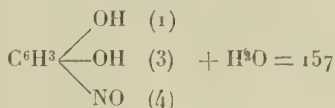
d'amyle et de résorcine exactement nécessaires à la formation des dérivés mono et di-substitués. Nous avons ainsi obtenu, avec un rendement de 85 o/o, la nitroso-4-résorcine et la dinitroso-2-4-résorcine, que l'étude de leurs propriétés a permis d'identifier aux composés de Fèvre et de Fitz.

Nous avons, en outre, en partant de la mononitroso-résorcine préparé la dinitroso-résorcine, par action d'une nouvelle molécule de nitrite d'amyle, en présence de méthylate de sodium.

D'autre part, la chloro-4-résorcine, soumise à l'action du nitrite d'amyle et du méthylate de sodium, a fourni la chloro-4-nitroso-2-résorcine. Cette réaction nous permet de généraliser, dans ce cas, le mode de substitution des diphenols, la substitution se faisant en (4) ou en (2), si la position (4) n'est pas libre.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nitroso-4-résorcine.



4 g. 60 de sodium sont ajoutés petit à petit à 46 cm³ d'alcool méthylique absolu, cette opération ayant lieu dans un ballon sec adapté à un réfrigérant ascendant. La solution de méthylate de sodium ainsi préparée est refroidie à la température de la glace fondante, et additionnée de 22 g. de résorcine, en évitant le plus possible l'accès de l'air. La dissolution est rapide et la liqueur se colore en rouge. Après refroidissement convenable, on ajoute petit à petit, en ayant soin de maintenir la température à 0°, 23 g. 40 de nitrite d'amyle récemment distillé (Eb. : 96°-99°) ; la coloration devient plus foncée et, le mélange s'épaissit et se prend en une masse rouge en 10 minutes environ. On s'assure de l'homogénéité de celle-ci et l'on maintient le mélange dans la glace

pendant 2 à 3 heures. Le dérivé sodé est alors essoré et lavé à l'alcool et à l'éther. Après dessiccation, il donne avec l'eau une solution rouge, qui versée petit à petit dans une solution d'acide sulfurique dilué à 50 o/o, produit un précipité jaune de mononitrosorésorcine. Celui-ci, desséché dans le vide sulfurique, est dissous dans l'alcool à 50°, d'où le dérivé nitrosé cristallise par refroidissement en aiguilles jaune foncé contenant une molécule d'eau de cristallisation.

Pendant la dissolution à chaud dans l'alcool dilué, on constate un brunissement provenant de l'oxydation du dérivé nitrosé qu'il est difficile d'éviter. Nous nous sommes mis à l'abri de cette cause d'altération en effectuant la dissolution par épuisement au moyen du chloroforme bouillant, dans le lixivateur de Kumagawa. Le dérivé nitrosé cristallise alors en petite aiguilles brunâtres, anhydres, donnant à l'analyse les résultats suivants :

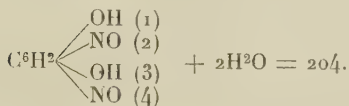
I. Prise d'essai	= 0 g. 1421	CO ²	= 0 g. 2714	H ² O	= 0 g. 0448
II. »	= 0 g. 1636	CO ²	= 0 g. 3120	H ² O	= 0 g. 0542
III. »	= 0 g. 1012			N _{0,760}	= 8 cm ³ ,3

Soit :

	I	II	III	Calculé pour C ⁶ H ³ O ² (NO)
C o/o	52,09	52,01	—	51,79
H o/o	3,51	3,68	—	3,59
N o/o	—	—	10,26	10,07

La mononitrosorésorcine se décompose sans fondre aux environs de 150°. Elle est soluble dans l'alcool, dans l'acétone, dans le chloroforme bouillant, peu soluble dans l'éther et dans l'eau.

Comme l'avait indiqué Fèvre, sa solution donne avec beaucoup de sels métalliques des colorations extrêmement sensibles. Par exemple, au contact des sels ferreux, elle se colore en vert et cette réaction est encore positive avec des traces de sels de fer.

Dinitroso-2-4-résorcine.

A une solution de méthylate de sodium préparée au moyen de 9 g. 20 de sodium et 92 cm³ d'alcool méthylique absolu, on ajoute 22 g. de résorcine et, dans le mélange refroidi à 0°, on verse petit à petit, 46 g. 80 de nitrite d'amyle récemment distillé et refroidi à la même température. La coloration devient rouge foncé et la liqueur se prend en masse en 1/2 heure environ. Le mélange homogène est maintenu à la température de la glace fondante pendant 6 à 8 heures et la séparation du dérivé dinitrosé a lieu par un mode opératoire identique à celui utilisé pour la mononitrosorésorcine.

La dinitrosorésorcine cristallise en lamelles jaune brunâtre, de couleur assez semblable à celle de la mononitrosorésorcine. Elle se décompose sans fondre vers 115°. Elle est moins soluble que le composé précédent dans l'eau, l'alcool, l'acétone; elle est insoluble dans l'éther, le benzène et le chloroforme. Le solvant qui convient le mieux pour sa cristallisation est l'alcool à 50°.

La dinitrosorésorcine cristallise de sa solution dans l'alcool à 50° avec 2 molécules d'eau de cristallisation qu'elle perd à 105°. Le produit desséché fournit à l'analyse les résultats suivants :

I.	Prise d'essai = 0 g. 1715	CO ² = 0 g. 2709	H ² O = 0 g. 0454
II.	» = 0 g. 1521	CO ² = 0 g. 2404	H ² O = 0 g. 0330
III.	» = 0 g. 0693	N _{0,760} = 9 cm ³ ,3	
IV.	» = 0 g. 0958	N _{0,760} = 12 cm ³ ,7	

Soit :

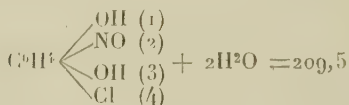
	I	II	III	IV	Calculé pour C ⁶ H ⁴ O ² (NO) ²
C o/o	43,09	43,12			42,85
H o/o	2,94	2,41			2,38
N o/o			16,77	16,57	16,66

Pour déterminer l'eau de cristallisation, la dinitrosorésorcine a été desséchée à 105° , température à laquelle 0 g. 9255 perdent 0 g. 163, soit 17,61 o/o, ce qui correspond à 2 molécules d'eau de cristallisation (chiffre théorique : 17,64 o/o).

Préparation de la dinitrosorésorcine au moyen de la mononitrosorésorcine. — 13 g. 90 de mononitrosorésorcine sont ajoutés à une solution de méthylate de sodium obtenue avec 2 g. 30 de sodium et 23 cm³ d'alcool méthylique. Au mélange refroidi, on ajoute 23 g. 40 de nitrite d'amyle et l'opération se continue comme dans le cas précédent.

Le produit obtenu présente tous les caractères de la dinitrosorésorcine.

Chloro-4-nitroso-2-résorcine.



Dans une solution de méthylate de sodium obtenue au moyen de 1 g. 38 de sodium et 14 cm³ d'alcool méthylique absolu, on dissout 8 g. 70 de chloro-4-résorcine. Au mélange refroidi à 0° , on ajoute 7 g. 05 de nitrite d'amyle récemment distillé. La coloration devient rouge foncé et la liqueur se prend en masse au bout d'une heure. L'isolement du dérivé nitrosé est effectué après 5 heures de contact, en suivant le même mode opératoire que dans les cas précédents.

La cristallisation dans l'alcool faible fournit un produit cristallisé en lamelles jaunes solubles dans l'alcool, même dilué, dans l'acide acétique et la benzine.

A l'analyse il fournit les résultats suivants :

1. 0 g. 8150 perdent à 105° 0 g. 587, soit 17,20 o/o, ce qui correspond à 2 molécules d'eau de cristallisation (chiffre théorique : 17,18 o/o).

II. Analyse élémentaire.

I. Prise d'essai	= 0 g. 1540	CO ²	= 0 g. 2376	H ² O	= 0 gr. 0306
II. »	= 0 g. 1505	CO ²	= 0 g. 2313	H ² O	= 0 gr. 0336
III. »	= 0 g. 1025			N _{0,760}	= 6 cm ³ ,8
IV. »	= 0 g. 1130			N _{0,760}	= 7 cm ³ ,6
V. »	= 0 g. 2120			AgCl	= 0 gr. 1806
VI. »	= 0 g. 2261			AgCl	= 0 g. 1826

Soit :

	I	II	III	IV	V	VI	Calculé pour C ⁶ H ⁴ ClO ² (NO)
C o/o	42,08	41,91					41,49
H o/o	2,21	2,41					2,30
N o/o	"		8,29	8,41			8,07
Cl o/o					21,06	19,97	20,46

La nitroso-4-résorcine ne donne pas de dérivé chloré par action du chlorure de sulfuryle en solution étherée.

Note sur les dosages d'azote. — Dans les dosages d'azote effectués dans ce travail, nous avons noté = N_{0,760}, c'est-à-dire que, pour faciliter l'exposition, nous avons ramené le volume d'azote à 0° et 760 mm. de pression. On peut vérifier ainsi avec plus de facilité le pourcentage d'azote trouvé en se souvenant que 1 cm³ d'azote, dans ces conditions, pèse 1 mgr. 2511.

Exemple. — Dans le cas de la chloro-4-nitroso-2-résorcine nous avons noté : N_{0,760} = 7 cm³ 6, ce qui représente un pourcentage en azote de 8,41 o/o. Or dans le dosage effectué, nous avons trouvé 8 cm³ 35 d'azote à 19°, sous 758 mm. La tension maxima de la vapeur d'eau à cette température est 16 mm. 3, et d'après les tables de Combes, le poids d'azote est de 8,35 ~~×~~ 1,1418 = 9 mgr. 534.

Soit à 0° et 760 mm. = $\frac{9.534}{1,2511} = 7 \text{ cm}^3 6.$

CHAPITRE IV

Fixation de l'anhydride carbonique sur la résorcine. Etude de la préparation de l'acide β -résorcylique et de quelques dérivés.

PARTIE THÉORIQUE

La fixation de l'anhydride carbonique se fait avec la plus grande facilité sur les diphénoles. Le cas particulier de la résorcine a été étudié par Senhofer et Brunner ⁽¹⁾, qui utilisèrent comme source d'anhydride carbonique, la dissociation d'une solution aqueuse de bicarbonate alcalin à l'ébullition.

Kostanecky ⁽²⁾ réalisa un mode opératoire simple, consistant en l'ébullition pendant une heure et demie d'une solution de 20 g. de résorcine et de 100 g. de bicarbonate de soude dans 200 cm³ d'eau. Il obtenait ainsi un bon rende-

On connaît trois acides provenant de la fixation de l'anhydride carbonique sur la résorcine ; ce sont l'acide α -résorcylique ou acide

dioxybenzoïque-1-3-5 : C^6H^3 $\begin{cases} \text{OH} & (1) \\ \text{OH} & (3) \\ \text{CO}^2\text{H} & (5) \end{cases}$ l'acide β -résorcylique ou acide

dioxybenzoïque-1-3-4 : C^6H^3 $\begin{cases} \text{OH} & (1) \\ \text{OH} & (3) \\ \text{CO}^2\text{H} & (4) \end{cases}$, et l'acide γ -résorcylique ou

acide dioxybenzoïque 1-3-2 : C^6H^3 $\begin{cases} \text{OH} & (1) \\ \text{CO}^2\text{H} & (2) \\ \text{OH} & (3) \end{cases}$. Au sujet de la nomen-

clature des acides résorcyliques substitués que nous étudierons au cours de ce chapitre, nous indiquerons l'élément substitué avec sa place dans le noyau, suivi de la désignation dioxybenzoïque-1-3-4, quand il s'agira de produits de substitution de l'acide β -résorcylique ou dioxybenzoïque 1-3-4, par exemple. Ainsi, l'acide chloro-2-dioxyben-

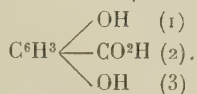
zoïque-1-3-4 correspond à la formule : C^6H^2 $\begin{cases} \text{OH} & (1) \\ \text{Cl} & (2) \\ \text{OH} & (3) \\ \text{CO}^2\text{H} & (4) \end{cases}$.

⁽¹⁾ *Mon. f. Chem.*, t. I, p. 236.

⁽²⁾ *D. Chem. G.*, t. XVIII, p. 1983.

ment d'acide β -résorcylique $C^6H^3 \begin{cases} \text{OH} & (1) \\ \text{OH} & (3) \\ \text{CO}^2\text{H} & (4) \end{cases}$, accompagné

de très faibles quantités d'acide γ -résorcylique :



Nous avons tenté d'appliquer à la préparation de l'acide résorcylique le mode opératoire employé pour la production de l'acide salicylique par le procédé Schmidt. La résorcine sodée sur laquelle l'anhydride carbonique doit se fixer, a été préparée par action du méthylate de sodium sur la résorcine, et élimination de l'excès d'alcool méthylique par distillation dans un courant d'hydrogène sous pression réduite. La résorcine sodée fixe, dès 115°-120°, l'anhydride carbonique, en opérant dans un autoclave d'acier, sous 6 atmosphères de pression. Le rendement en acide β -résorcylique atteint 85 à 90 o/o.

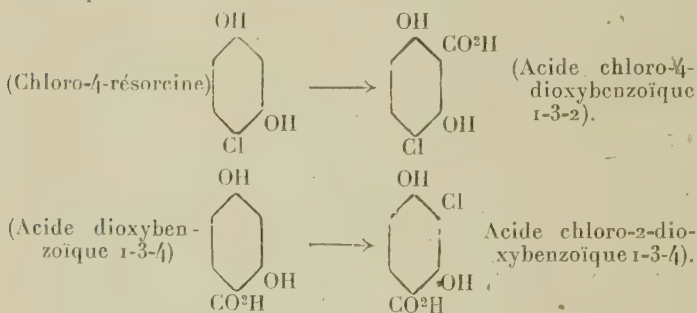
Le problème de la place de la fixation de l'anhydride carbonique a été étudié par Barth et Senhofer⁽¹⁾, qui utilisèrent les remarques suivantes :

Par distillation du sel potassique de l'acide disulfobenzoïque et de l'acide phényldisulfonique, on obtient le même dicyanobenzène, qui, sous l'action de la potasse, fournit, non pas de l'acide téréphtalique, mais de l'acide isophtalique. Ces faits pourraient faire admettre que l'acide dioxybenzoïque appartient comme l'acide isophtalique, à la série méta. Mais, de même que l'acide disulfonique, l'acide bromophénylsulfonique fournit en abondance de la résorcine par fusion potassique, et pourtant ce dernier acide donne un dicyanobenzène différent de celui préparé dans le cas précédent, et par action de la potasse on obtient de l'acide téréphtalique. Il faut donc admettre qu'il se produit une transposition moléculaire sous l'action du cyanure de potassium et les auteurs concluent

(1) *Ann. der Chem.*, t. CLXXIV, p. 236.

de ces essais que l'acide dioxybenzoïque-1-3-4 ou β -résorcylique possède son carboxyle en (4), les oxhydryles étant en (1) et (3).

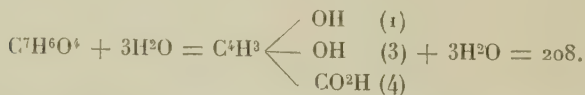
Nous sommes arrivé à résoudre ce problème d'une façon plus simple. La tétraéthylrésorcine ne donnant pas d'acide tétraéthylrésorcylique ni par la méthode de Kostanecki, ni par fixation sous pression de CO^2 sur la résorcine sodée, nous sommes en droit de conclure que le carboxyle se fixe dans la résorcine en (2) ou en (4). Or, si l'on fixe de l'anhydride carbonique sur la chloro-4-résorcine, on obtient l'acide chloro-4-dioxybenzoïque-1-3-2 (Point de fusion : 215° - 216°). D'autre part, si l'on traite en solution étherée, l'acide β -résorcylique par le chlorure de sulfuryle, on obtient un acide beaucoup moins soluble dans l'eau que le précédent, et présentant un point de fusion de 202° ; cet acide est l'acide chloro-2-dioxybenzoïque 1-3-4 :



La fixation du groupe CO^2 se fait donc en (4), sauf si cette place est occupée ; dans ce cas, la fixation a lieu en (2).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Acide β -résorcylique ou dioxybenzoïque-1-3-4 :



A une solution de méthylate de sodium préparée au

moyen de 4 g. 60 de sodium et de 46 g. d'alcool méthylique absolu, on ajoute 22 g. de résorcine sèche. La liqueur est distillée dans un courant d'hydrogène sous pression réduite, et la résorcine sodée sèche est introduite dans un autoclave d'acier, où elle est soumise à l'action de l'anhydride carbonique sous 6 atmosphères de pression, pendant trois heures à 115⁰-120⁰. Le produit de la réaction refroidi est repris par de l'eau et traité par l'éther, afin de séparer la résorcine non transformée. Puis, en liqueur acide, il est agité à nouveau avec de l'éther qui s'empare de l'acide résorcylique; celui-ci, après évaporation de l'éther, est soumis en liqueur aqueuse, au bain-marie, à l'action décolorante du noir animal. Après une demi-heure de contact, la solution filtrée, et concentrée, laisse cristalliser l'acide résorcylique.

Le produit cristallisé soumis à la cristallisation fractionnée, donne de l'acide β -résorcylique ou dioxybenzoïque 1-3-4, moins soluble, et une faible proportion d'acide γ -résorcylique ou dioxybenzoïque 1-3-2. Le rendement en acide résorcylique total atteint 85 o/o de la résorcine mise en œuvre, la quantité d'acide γ -résorcylique ne dépassant pas 4 o/o.

La fixation de l'anhydride carbonique se fait très bien sur la résorcine sodée en solution dans l'alcool méthylique absolu. On évite ainsi la distillation du solvant en courant d'hydrogène.

Parmi les essais que nous avons effectués pour réaliser les conditions optima de formation de l'acide résorcylique, signalons celui qui eut lieu à 100⁰, sous 6 atmosphères; on constate qu'il y a déjà fixation de l'anhydride carbonique à cette température. Cet essai prouve la remarquable facilité de remplacement d'un atome d'hydrogène de la résorcine, la transformation du phénol en acide salicylique ne se faisait qu'à 150⁰ environ, en opérant avec le phénol sodé sec et l'anhydride carbonique, dans les conditions de pression précédentes.

Nous avons préparé l'acide β -résorcylique par la technique

de Kostanecki (¹), afin de comparer les rendements des deux modes de préparation.

20 g. de résorcine, dissous dans 200 cm³ d'eau distillée, sont additionnés de 100 g. de bicarbonate de potasse, et le mélange est porté à l'ébullition pendant une heure et demie. Le bicarbonate se dissocie à chaud et l'anhydride carbonique se fixe sur la résorcine. La séparation de l'acide résorcylique se fait comme dans les cas précédents. Le rendement de cette opération est voisin de 80 o/o.

Propriétés de l'acide β -résorcylique. — Cristaux incolores, de saveur légèrement sucrée, solubles dans l'eau à chaud, très solubles dans l'éther, les hydrocarbures aromatiques et l'acide acétique. Ils perdent leur eau de cristallisation à 105°, et c'est sur ce produit anhydre que nous avons déterminé le point de fusion instantané au bloc de Maquenne. Nous avons trouvé 235°-236°.

Les chiffres donnés par les divers auteurs sont très variables (de 190° à 213°). Ces divergences proviennent certainement de la décarboxylation facile de l'acide à ces températures ; un résultat exact ne peut être obtenu que par la prise du point de fusion instantané du produit desséché à 105°.

Dosage de l'eau de cristallisation. — 0 g. 9450 d'acide β -résorcylique perdent 0 g. 2490 à 105°, ce qui correspond à 3 molécules d'eau de cristallisation (26,33 o/o) (chiffre théorique : 25,96 o/o).

Analyse élémentaire du produit desséché à 105°.

I. Prise d'essai	= 0 g. 1605	CO ²	= 0 g. 3225	H ² O	= 0 g. 0533
II. »	= 0 g. 1820	CO ²	= 0 g. 3670	H ² O	= 0 g. 0620

Soit :

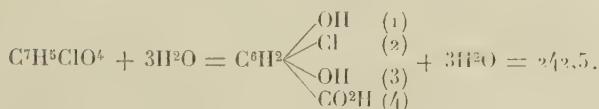
	I	II	Calculé pour C ⁷ H ⁶ O ⁴
C o/o	54,81	55,01	54,54
H o/o	3,69	3,78	3,88

(¹) *Loc. cit.*

Titration acidimétrique. — 0 g. 0812 d'acide desséché, dissous dans 20 cm³ d'eau, sont neutralisés par 5 cm³ 2 de soude décimale, correspondant à 0 g. 0208 de NaOH, en présence de phthaléine (chiffre théorique = 0 g. 0210 NaOH).

Fixation du chlore sur l'acide β-résorcylique.

Acide chloro-2-dioxybenzoïque 1-3-4.



7 g. 7 d'acide résorcylique desséché à 105°, sont dissous dans 30 cm³ d'éther anhydre. A la solution on ajoute petit à petit 6 g. 75 de chlorure de sulfuryle. Cette opération est effectuée dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, et auquel est adapté une ampoule à robinet permettant l'introduction du chlorure de sulfuryle, car la réaction est très vive. Il se dégage de l'anhydride sulfureux et des vapeurs d'acide chlorhydrique. Lorsque la réaction est terminée, l'éther est distillé, et le résidu sec est repris par l'eau, où il est assez peu soluble même à l'ébullition. Afin d'obtenir des cristaux parfaitement incolores, la solution chaude est additionnée de noir animal et elle est maintenue à la température du bain-marie pendant une demi-heure.

Les cristaux obtenus par le refroidissement de la solution aqueuse filtrée sont constitués par des aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans les solvants organiques usuels. Le point de fusion instantané du produit desséché à 105° est de 203°.

Détermination de l'eau de cristallisation. — 0 g. 8723 perdent à l'étuve à 105°, 0 g. 1989, ce qui correspond à 22,8 o/o du poids primitif, soit à 3 molécules d'eau de cristallisation (chiffre théorique = 22,27 o/o).

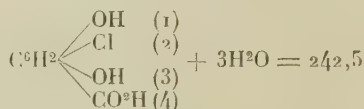
Analyse élémentaire du produit desséché à 105° :

I. Prise d'essai	= 0 g. 1510	CO ²	= 0 g. 2497	H ² O	= 0 g. 0340
II. »	= 0 g. 1605	CO ²	= 0 g. 2630	H ² O	= 0 g. 0363
III. »	= 0 g. 2001	AgCl	= 0 g. 1491		
IV. »	= 0 g. 1922	AgCl	= 0 g. 1436		

Soit :

	I	II	III	IV	Calculé pour C ⁷ H ³ ClO ⁴
C o/o	45,09	44,69	—	—	44,58
H o/o	2,50	2,51	—	—	2,65
Cl o/o	—	—	18,42	18,48	18,83

Le produit obtenu par la fixation du chlore sur l'acide β -résorcylrique est donc l'acide chloro-2-dioxybenzoïque 1-3-4 correspondant à la formule :



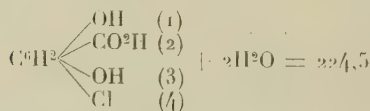
Son sel de sodium cristallise avec une molécule d'eau qu'il perd à 105°. Il est très soluble dans l'eau et lui communique une réaction acide au tournesol.

Dosage de l'eau. — 0 g. 5970 perdent à 105°, 0 g. 0436, soit 7,31 o/o (chiffre théorique : 7,87 o/o).

Dosage du sodium. — 0 g. 5432 de sel desséché donnent 0 g. 1849 de SO⁴Na², soit 11,21 o/o (chiffre théorique ; 10,92 o/o).

*Fixation de l'anhydride carbonique
sur la chloro-4-résorcine.*

Acide chloro-4-dioxybenzoïque-1-3-2.



Une solution de 10 g. de chloro-résorcine dans 50 cm³ d'eau additionnée de 40 g. de bicarbonate de potasse est maintenue

à l'ébullition pendant une heure et demie, au réfrigérant à reflux. L'extraction de l'acide formé a lieu comme dans le cas de l'acide résorcylique. On obtient ainsi avec un rendement de 76 o/o de la chlororésorcine mise en œuvre, des cristaux incolores, plus solubles dans l'eau bouillante que l'acide résorcylique chloré précédent, solubles dans l'éther, le benzène et les solvants organiques usuels, sauf l'éther de pétrole. Le point de fusion instantané pris au bloc de Maquenne est de 215°-216°, pour le produit desséché à 105°.

Détermination de l'eau de cristallisation. — 0 g. 9870 desséchés à 105°, perdent 0 g. 179 de leur poids, soit 17,2 o/o, ce qui correspond à 2 molécules d'eau de cristallisation (chiffre théorique = 16,1 o/o).

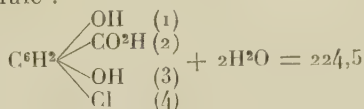
Analyse élémentaire du produit desséché.

I. Prise d'essai	= 0 g. 1621	CO ²	= 0 g. 2661	H ² O	= 0 g. 0410
II. »	= 0 g. 1805	CO ²	= 0 g. 2970	H ² O	= 0 g. 0414
III. »	= 0 g. 2016		AgCl	= 0 g. 1580	
IV. »	= 0 g. 2120		AgCl	= 0 g. 1644	

Soit :

	I	II	III	IV	Calculé pour C ⁷ H ³ ClO ²
C o/o	44,77	44,87	—	—	44,56
H o/o	2,81	2,55	—	—	2,65
Cl o/o	—	—	19,40	19,15	18,83

Le produit obtenu par fixation d'anhydride carbonique sur la chlororésorcine est l'acide chloro-4-dioxybenzoïque 1-3-2, de formule :



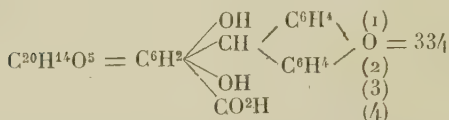
Son sel de sodium cristallise avec 3 molécules d'eau qu'il perd à 105°. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, et ses solutions sont acides au tournésol.

Dosage de l'eau. — 0 g. 5231 perdent à 105°, 0 g. 1103, soit 21,1 o/o (chiffre théorique : 20,41 o/o).

Dosage du sodium. — 0 g. 4951 de sel desséché donnent 0 g. 1731 de SO^4Na^2 , soit 11,33 o/o (chiffre théorique : 10,92 o/o).

Fixation du xanthydrol sur l'acide β -résorcylique.

Acide xanthyl-2-dioxybenzoïque 1-3-4 :



6 g. 16 d'acide β -résorcylique desséché sont dissous dans 30 cm³ d'acide acétique cristallisable. A la solution on ajoute 7 g. 92 de xanthydrol. La liqueur se colore en rouge foncé, et au bout de deux heures, on voit apparaître des cristaux dans le liquide. Après 24 heures, le précipité est séparé et la liqueur acétique est concentrée par distillation. Les cristaux déposés par refroidissement sont soumis à une nouvelle cristallisation dans l'alcool, en même temps que les cristaux déposés spontanément de la solution acétique.

On obtient ainsi des cristaux incolores, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, se colorant rapidement en rose à la lumière. Le point de fusion instantané du produit desséché ne peut être déterminé avec exactitude, celui-ci se colorant en rouge et se ramollissant sans fondre à 200°.

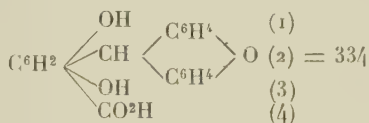
Analyse élémentaire du produit.

I. Prise d'essai = 0 g. 1605 $\text{CO}^2 = 0$ g. 4240 $\text{H}^2\text{O} = 0$ g. 0592
 II. = 0 g. 1720 $\text{CO}^2 = 0$ g. 4536 $\text{H}^2\text{O} = 0$ g. 0640

Soit :

	I	II	Calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{14}\text{O}^5$
C o/o	72,04	71,92	71,85
H o/o	4,08	4,13	4,19

L'acide ainsi préparé correspond à la formule :



Son sel de sodium cristallise avec 2 molécules d'eau de cristallisation. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Dosage de l'eau. — 0 g. 7280 perdent à 105°, 0 g. 0672, soit 9,23 o/o (chiffre théorique : 9,18 o/o).

Dosage du sodium. — 0 g. 6608 de produit desséché donnent 0 g. 1420 de SO^4Na^2 , soit 6,96 o/o (chiffre théorique : 6,40 o/o).

Nous avons tenté de préparer un acide isomère du précédent en faisant agir sur la xanthyl-4-résorcine, en présence de méthylate de sodium, l'anhydride carbonique, sous 6 atmosphères de pression, à des températures variant de 120° à 160°. Nous n'avons jamais observé la fixation d'anhydride carbonique dans ce cas.

CHAPITRE V

Etude de la condensation de la résorcine avec l'aldéhyde benzoïque.

PARTIE THÉORIQUE

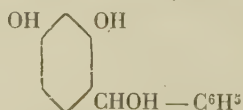
La condensation de la résorcine et de la benzaldéhyde a été étudiée par plusieurs auteurs.

Baeyer⁽¹⁾, en milieu sulfurique, obtint un produit résineux, soluble dans l'acide sulfurique, et n'isola aucun composé cristallisé.

Michael⁽²⁾, par addition de petites quantités d'acide chlorhydrique d'une solution alcoolique de résorcine et d'aldéhyde benzoïque, obtint un produit amorphe auquel il attribua la formule : $C^{26}H^{20}O^4$. Ce produit de condensation donne un dérivé tétraacétylé; il est d'autre part susceptible de se transformer sous l'action des acides minéraux, en un isomère cristallin, peu soluble dans l'alcool.

Liebermann et Lindenbaum⁽³⁾, préparèrent, en solution alcoolique, en présence d'acide sulfurique, un composé, $C^{13}H^{10}O^3$ donnant un triacétate.

F.-G. Pope et H. Howard⁽⁴⁾ firent réagir en liqueur aqueuse et alcaline la résorcine et la benzaldéhyde. Ils obtinrent ainsi une résine qu'ils ne purent faire cristalliser, et qu'ils décrivirent comme le dihydroxy-2-4-benzhydrol :



Ces résultats nous permettent donc de constater qu'en liqueur acide la condensation de la résorcine et de l'aldéhyde benzoïque tend à donner des dérivés cristallins de composition variable, suivant les modes opératoires employés par les divers

(1) *D. Chem. G.*, t. V, p. 25.

(2) *Am. Chem. Journ.*, t. V, p. 338.

(3) *D. Chem. G.*, t. XXXVII, p. 1171.

(4) *Chem. Soc.*, t. XCVII, p. 77.

auteurs. En liqueur alcaline, au contraire, Pope et Howard n'ont obtenu qu'un composé amorphe, résine qu'ils ne purent faire cristalliser, mais dont ils firent cependant une étude assez complète.

Nous avons utilisé, comme agent de condensation, le méthylate de sodium; la réaction est alors très vive, mais il nous a été impossible d'isoler un produit de condensation cristallisé, quel que soit le solvant employé. L'action de l'acide acétique sur le produit amorphe est intéressante. Celui-ci se dissout abondamment dans cet acide à l'ébullition, mais, pendant le refroidissement, la solution devient trouble et il se forme un dépôt cristallin dans le tube à essai. Il est certain qu'il ne s'agit point d'une simple cristallisation dans l'acide acétique, et le dépôt cristallin observé est dû à l'action de cet acide sur le produit amorphe primitif.

Nous avons donc songé à employer l'acide acétique comme agent de condensation, et nous avons obtenu soit en opérant à la température du laboratoire, soit, de préférence, à la température du bain-marie, en quelques heures, un produit cristallin incolore provenant de l'action de la benzaldéhyde sur la résorcine. Le composé ainsi préparé est facile à séparer, mais il était nécessaire, avant de le soumettre à l'analyse, de le faire cristalliser dans un solvant approprié. Or il est extrêmement peu soluble dans les solvants organiques usuels, ce qui en rend l'étude très difficile. Mais en considérant la solubilité de ce produit dans les divers alcools, nous avons constaté que celle-ci devenait plus notable quand le point d'ébullition de l'alcool s'élevait. Aussi nous sommes-nous adressé au cyclohexanol (point d'ébullition : 161°) et à l'alcool benzylique (point d'ébullition : 200°), et nous avons obtenu à l'ébullition des solutions, d'où le composé cherché cristallisait par refroidissement, apparaissant dès lors constitué par de longues aiguilles prismatiques incolores.

Nous n'avons pu prendre le point de fusion du produit cristallisé ainsi obtenu, car quel que soit le procédé utilisé, point

de fusion en tube effilé, au contact de l'air ou dans le vide, ou point de fusion instantané au bloc de Maquenne, il se colore et se résinifie dès que la température atteint 100° . Il se ramollit au-dessus de 250° sans jamais présenter de point de fusion net.

Maintenu dans le vide sulfurique pendant plusieurs jours, il ne perd pas de poids, mais il retient cependant des quantités notables d'eau, atteignant 15 à 18 o/o. Or, par dessiccation à l'étuve à 100° il se colore en rouge-brun, en s'altérant, et sa dessiccation ne peut être obtenue que dans une étuve à 40° , en opérant dans le vide, ou dans une atmosphère de gaz inerte. Au bout de 36 à 48 heures, son poids ne varie plus, et il peut dès lors être soumis à l'analyse. Celle-ci permet de lui attribuer la formule $[C^{13}H^{10}O^2]^2$. Le produit de condensation formé dans cette réaction est donc de la benzylidène-résorcine ou un de ses polymères. Ce résultat a été confirmé par l'étude de son dérivé acétylé, que nous avons préparé, par ébullition avec de l'anhydride acétique, en présence d'acétate de soude fondu. Il cristallise de l'alcool ou de l'acide acétique à l'ébullition, mais sa solubilité est faible dans ces solvants. Dans la nitrobenzine, au contraire, il se dissout plus abondamment, ce qui permet de déterminer le poids moléculaire de ce dérivé acétylé par la méthode cryoscopique, et d'être, par le fait même, fixé sur la formule à attribuer à la benzylidène-résorcine. Les résultats obtenus conduisent à la formule $[C^{17}H^{14}O^4]^2$ pour le dérivé acétylé, d'où pour la combinaison benzylidénique de la résorcine, à la formule $[C^{13}H^{10}O^2]^2 = C^{26}H^{20}O^4$.

Nous avons dès lors préparé les diverses combinaisons benzylidéniques de la résorcine obtenues par les auteurs précités, et nous avons constaté les faits suivants :

Les composés de Michael et de Lindenbaum et Liebermann, préparés en liqueur acide, cristallisent de leurs solutions dans l'alcool benzylique dans la même forme d'aiguilles prismatiques que le produit obtenu en liqueur acétique. Les

cristaux, ainsi préparés, présentent la même composition centésimale que le produit précédent, et donnent le même dérivé acétylé. Le composé de Pope et Howard se dissout dans l'acide acétique, de même que le produit de condensation obtenu en présence de méthylate de sodium. Dans les deux cas, la solution acétique, maintenue au bain-marie 4 à 5 heures, laisse déposer un composé cristallin, cristallisant de ses solutions dans le cyclohexanol et dans l'alcool benzylique, et possédant la composition et les caractères du produit de condensation en liqueur acétique.

Donc, la condensation en liqueur acide conduit à un composé benzylidénique de formule : $C^{26}H^{20}O^4$, que fournit aussi l'action de l'acide acétique sur les divers produits amorphes obtenus par les différentes méthodes proposées.

Pour établir la place de la substitution de la benzaldéhyde dans la résorcine, nous avons tenté la condensation de cet aldéhyde avec des dérivés de ce diphenol dont la constitution a été nettement établie. Alors que la benzaldéhyde ne réagit pas sur la tétra-éthylrésorcine de Herzig et Zeisel, elle réagit sur le dérivé triéthylé. Cette action tend à prouver que l'aldéhyde est fixée en para par rapport à l'un des oxhydyles. D'autre part, la nitroso-4-résorcine de Fèvre réagit de même, quoique plus lentement, sur l'aldéhyde benzoïque. Ce fait nous permet de dire que la substitution a lieu en ortho, si la position para est occupée.

Michael attribuait au produit de condensation benzylidénique qu'il avait obtenu ⁽¹⁾, la formule suivante, qui n'était, à vrai dire, appuyée d'aucun fait expérimental :



L'étude que nous avons entreprise à ce sujet confirme ces résultats, et grâce à la détermination du poids moléculaire du dérivé acétylé, et de la place des substitutions dans la

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Essai de condensation de la résorcine avec l'aldéhyde benzoïque, en présence de méthylate de sodium. — Dans un ballon bien sec, relié à un réfrigérant à reflux et contenant 23 cc. d'alcool méthylique absolu, on introduit petit à petit 2 g. 30 de sodium divisé. A la solution refroidie, on ajoute 11 g. de résorcine sèche, dissous dans 50 cc. d'alcool méthylique absolu. Après refroidissement à la température de la glace fondante, on mélange à cette liqueur une solution également refroidie de 10 g. 60 de benzaldéhyde dans 50 cc. d'alcool méthylique. La liqueur, qui se colore en rouge, est maintenue à basse température pendant 40 à 50 minutes.

L'odeur d'aldéhyde benzoïque a disparu à peu près complètement, et la solution est diluée dans 500 cc. d'eau distillée froide. L'addition du liquide ainsi obtenu à 500 cc. d'acide chlorhydrique dilué à 10/0, et convenablement refroidi, détermine un précipité jaune pâle, amorphe, facile à essorer. Il est lavé successivement au bisulfite de soude, et à l'eau distillée, puis desséché dans le vide sulfurique.

Le produit de condensation, préparé de cette façon, se présente sous la forme d'un composé pulvérulent, amorphe, jaune pâle, inodore, léger. Il est extrêmement soluble dans la plupart des solvants organiques, alcool, éther, éther acétique, chloroforme, acide acétique, pyridine, et se dissout en outre très rapidement dans les solutions alcalines, en donnant une liqueur rouge, d'où les acides dilués précipitent à nouveau la résine en flocons jaunâtres. Tous les essais de cristallisation dans les divers solvants ont donné des résultats négatifs ; aucun cristal n'apparaît dans les solutions par refroidissement.

Action de l'acide acétique sur cette résine. — 10 g. de résine sont dissous dans 100 cc. d'acide acétique, à l'ébullition. La solution rouge brunâtre est maintenue au bain-marie

bouillant pendant 6 heures. Après refroidissement, le précipité cristallin qui s'est rassemblé au fond du ballon est essoré et lavé à l'acide acétique, puis à l'alcool et à l'éther.

Il se présente sous la forme d'un produit cristallin, légèrement coloré en jaune, extrêmement peu soluble dans l'alcool et l'acide acétique bouillants, plus soluble dans l'alcool amylique et surtout dans le cyclohexanol et l'alcool benzylique. La solution dans ce dernier solvant abandonne par refroidissement un produit incolore, que l'on essore et qu'on lave à l'éther jusqu'à disparition complète de toute odeur benzylique. Au microscope, il se présente en longues aiguilles incolores devenant légèrement roses à la lumière au bout de quelque temps. Il se colore plus rapidement à chaud et se résinifie à 100° , quand on veut en prendre le point de fusion par les procédés usuels.

Il retient énergiquement de l'eau dans la proportion de 15 à 18 o/o et ne l'abandonne qu'en 36 à 48 heures si on le maintient à une température de 45° à 50° , dans le vide.

Après dessiccation complète, l'analyse élémentaire donne les résultats suivants :

I.	Prise d'essai = 0 g. 1586	CO ² = 0 g. 4565	H ² O = 0 g. 0710
II.	» = 0 g. 1505	CO ² = 0 g. 4330	H ² O = 0 g. 0702

Soit :

	I	II	Calculé pour C ¹³ H ¹⁰ O ²
C o/o	78,49	78,46	78,79
H o/o	4,97	5,18	5,05

Condensation de la résorcine et de l'aldéhyde benzoïque, en présence d'acide acétique.

1^o A la température du laboratoire. — On introduit dans un flacon bouchant à l'émeri :

Résorcine	11 g.
Aldéhyde benzoïque	10 g. 60
Acide acétique	25 cc.

La dissolution se fait rapidement et l'on abandonne le mélange pendant quelques heures à la température du laboratoire (18°). Au début le liquide se colore en rose, puis il devient louche et, au bout de 24 heures, un abondant précipité blanchâtre cristallin s'est séparé. Il est essoré, lavé à l'acide acétique et à l'alcool, puis desséché dans le vide sulfurique.

Cette réaction est assez capricieuse, et en raison des variations de température, elle conduit souvent à un produit amorphe et résineux. Aussi lui avons-nous préféré l'action de la température du bain-marie qui conduit à des résultats plus constants.

2° *A la température du bain-marie.* — Une dissolution acétique, ayant la composition indiquée ci-dessus, est placée dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, et chauffée au bain-marie. Au bout d'une heure environ, des cristaux apparaissent dans la liqueur, et se précipitent sur les parois du ballon. Au bout de 6 à 8 heures, on laisse refroidir le produit de réaction et l'on sépare le précipité. Celui-ci est essoré, lavé à l'alcool, puis à l'éther, et après dessiccation dissous dans l'alcool benzylique à l'ébullition. Il cristallise de sa solution en longues aiguilles incolores; celles-ci sont lavées à l'éther, jusqu'à disparition de toute odeur benzylique.

Le produit ainsi obtenu présente tous les caractères de celui provenant de la condensation de la résorcine et de l'aldéhyde benzoïque en présence de méthylate de sodium, et traité par l'acide acétique.

Après dessiccation dans le vide à 40°-50°, il fournit à l'analyse les résultats suivants :

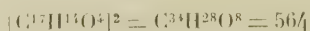
I. Prise d'essai	= 0 g. 1319	CO ² = 0 g. 3776	H ² O = 0 g. 0575
II. »	= 0 g. 1435	CO ² = 0 g. 4140	H ² O = 0 g. 0640

Soit :

	I	II	Calculé pour C ¹³ H ¹⁰ O ²
C o/o	78,07	78,67	78,79
H o/o	4,84	4,96	5,05

En raison de son poids moléculaire élevé et de sa très faible solubilité dans les solvants organiques dont la constante cryoscopique est connue, il ne nous a pas été possible de déterminer le poids moléculaire de ce composé benzyldénique, et, par suite, d'en indiquer la polymérisation.

Dérivé acétylé de la benzyldénérésorcine.



5 g. de benzyldène-résorcine sont additionnés de 5 g. d'acétate de soude fondu, et de 25 cc. d'anhydride acétique (Eb. : 146°-149°), et traités à reflux pendant 4 heures. Par refroidissement, la solution se prend en masse cristalline. Celle-ci traitée par l'eau distillée au bain-marie, se dissout partiellement et la partie insoluble est soumise à l'action de la soude à 1/10 qui dissout le composé benzyldénique n'ayant pas réagi, en se colorant en rose jusqu'à complète élimination de tout composé phénolique. Après lavage à l'alcool et à l'éther, le dérivé acétylé est purifié par cristallisation dans la nitrobenzine où il se dissout abondamment à l'ébullition. Il se dépose par refroidissement en fines aiguilles prismatiques incolores, insolubles dans les solutions alcalines, assez peu solubles à chaud dans l'acide acétique, l'alcool, l'éther acétique, et les hydrocarbures aromatiques. Il se dissout plus abondamment dans la nitrobenzine et dans le phénol.

Au bloc de Maquenne, il fond (point de fusion instantané) à 364-366°.

L'analyse élémentaire du produit sec fournit les résultats suivants :

I.	Prise d'essai = 0 g. 1705	CO ² = 0 g. 4560	H ² O = 0 g. 0760
II.	» = 0 g. 1350	CO ² = 0 g. 3600	H ² O = 0 g. 0550

Soit :

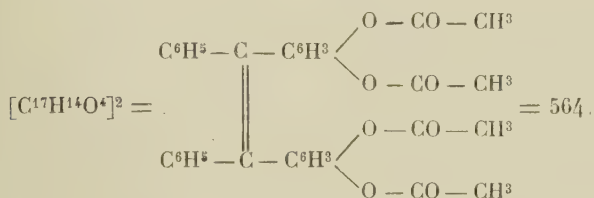
	I	II	Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁴ O ⁴
C o/o	72,95	72,72	72,34
H o/o	4,95	4,52	4,96

La détermination du poids moléculaire a pu être faite, en utilisant la nitrobenzine comme solvant.

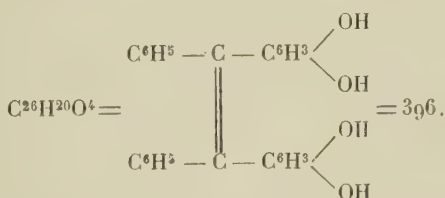
1^{er} essai. — Une dissolution de 0 g. 1230 dans 38 g. 396 de nitrobenzine redistillée donne un abaissement du point de congélation de 0°05, ce qui correspond à un poids moléculaire de 560,5.

2^e essai. — Une dissolution de 0 g. 1482 dans 35 g. 982 de nitrobenzène donne un abaissement du point de congélation de 0°05, ce qui correspond à un poids moléculaire de 576,6.

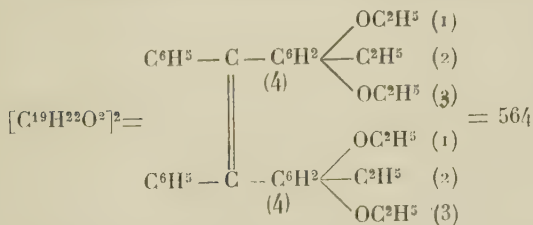
La formule de ce dérivé acétylé est :



On est donc en droit d'attribuer au composé benzylidénique de la résorcine obtenu par le mode opératoire que nous avons décrit la formule préconisée par Michael :



Benzylidène-4-triéthyl-1-2-3-résorcine



5 g. 82 de triéthylrésorcine sont dissous dans 25 cc. d'acide

acétique et la solution est additionnée de 3 g. 18 de benzaldéhyde. Le mélange est maintenu à l'ébullition à reflux pendant 48 heures. Après refroidissement, la combinaison benzylidénique est isolée comme précédemment et purifiée par cristallisation dans l'alcool benzylique.

Ce composé se présente sous la forme d'aiguilles incolores, s'altérant très rapidement à chaud, ce qui empêche de prendre son point de fusion.

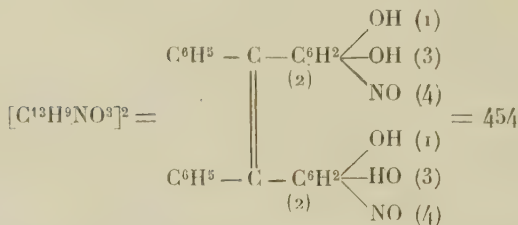
Desséché dans le vide à 45-50°, il donne à l'analyse les résultats suivants :

I.	Prise d'essai = 0 g. 1452	CO ² = 0 g. 4323	H ² O = 0 g. 1005
II.	» = 0 g. 1704	CO ² = 0 g. 5082	H ² O = 0 g. 1217

Soit :

	I	II	Calculé pour C ¹⁹ H ²² O ²
C o/o	81,19	81,34	80,85
H o/o	7,68	7,93	7,80

Benzylidène-2-nitroso-4-résorcine



4 g. 71 de nitroso-4-résorcine sont dissous dans 15 cc. d'alcool et la solution est additionnée de 100 cc. d'acide acétique, puis de 3 g. 18 d'aldéhyde benzoïque, en maintenant le mélange 12 à 15 heures à la température du bain-marie. Par refroidissement, il se sépare une masse cristalline noire, soluble dans les lessives cristallines, l'acide acétique et l'alcool à chaud.

Ce composé cristallise de sa solution alcoolique en cristaux brunâtres, retenant fortement de l'eau qu'il ne perd qu'à 40-50° dans le vide et se résinifiant dès 80°-100°.

Son analyse fournit les résultats suivants :

I.	Prise d'essai = 0 g. 1320	CO ² = 0 g. 3333	H ² O = 0 g. 0450
II.	» = 0 g. 1840	CO ² = 0 g. 4587	H ² O = 0 g. 0651
III.	» = 0 g. 0980		N _{0,760} = 4 cc. 7
IV.	» = 0 g. 1157		N _{0,760} = 5 cc. 8

Soit :

	I	II	III	IV	Calculé pour C ¹² H ¹⁰ NO ³
C o/o	68,86	67,99	—	—	68,72
H o/o	3,79	3,92	—	—	3,96
N o/o	—	—	6,02	6,29	6,17

*Condensation de la résorcine et de la vanilline,
en présence d'acide acétique.*

7 g. 60 de vanilline sont dissous dans 50 cc. d'acide acétique ; à la solution on ajoute 5 g. 50 de résorcine, et le mélange est maintenu à la température du bain-marie pendant 12 à 15 heures. Le produit de condensation se dépose en cristaux légèrement colorés en rose, qu'on essore et qu'on lave à l'alcool et à l'éther.

Leur insolubilité dans les solvants usuels est encore plus grande que celle des cristaux de combinaison benzylidénique. De l'alcool benzylique ils cristallisent en longues aiguilles, incolores, s'altérant à chaud en se colorant. La détermination du point de fusion est impossible en raison de cette altération.

Desséché dans le vide à 45⁰-50⁰, ce produit donne à l'analyse les résultats suivants :

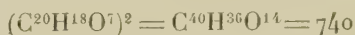
I.	Prise d'essai = 0 g. 1521	CO ² = 0 g. 3853	H ² O = 0 g. 0670
II.	» = 0 g. 1704	CO ² = 0 g. 4385	H ² O = 0 g. 0738

	I	II	Calculé pour C ¹⁴ H ¹² O ⁴
C o/o	69,09	70,18	68,85
H o/o	4,89	4,81	4,92

Comme dans le cas précédent, la condensation de la résorcine et de cet aldéhyde se fait dans des proportions équimolé-

culaires. La détermination du poids moléculaire n'a pu être effectuée, et celui-ci a été déduit de celui de son dérivé acétylé.

Dérivé acétylé de la vanillyldènerésorcine.



Ce dérivé acétylé se prépare comme le dérivé acétylé de la benzylidène-résorcine, en partant de 2 g. 44 de la combinaison de la vanilline et de la résorcine, 3 g. d'acétate de soude fondu et 10 cc. d'anhydride acétique.

Après purification, les cristaux déposés de la solution dans la nitrobenzine sont constitués d'aiguilles fines, incolores, fondant à 323°, solubles à chaud dans l'alcool, l'acide acétique et la benzine, plus solubles dans la nitrobenzine.

A l'analyse ce composé donne les résultats suivants :

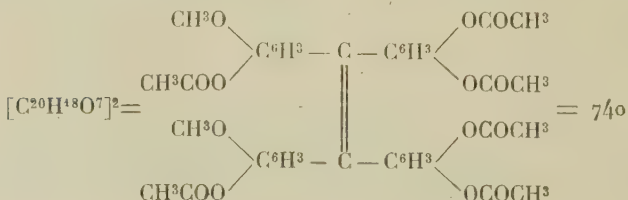
I.	Prise d'essai	= 0 g. 1507	CO ²	= 0 g. 3575	H ² O	= 0 g. 0639
II.	»	= 0 g. 1621	CO ²	= 0 g. 3865	H ² O	= 0 g. 0720

	I	II	Calculé pour C ²⁰ H ¹⁸ O ⁷
C o/o	64,69	65,02	64,87
H o/o	4,72	4,95	4,87

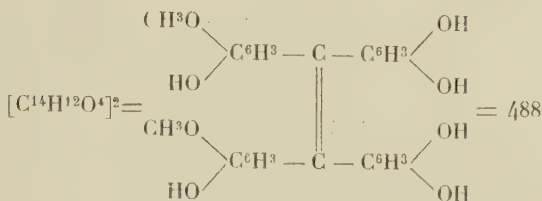
La détermination du poids moléculaire a été effectuée par la méthode cryoscopique en utilisant la nitrobenzine comme solvant.

Une dissolution de 0 g. 1620 dans 30 g. 392 de nitrobenzine produit un abaissement du point de congélation de 0°04, ce qui correspond à un poids moléculaire de 721.

On peut donc attribuer à ce corps la formule suivante :



et, par suite, à la combinaison de la réSORCINE et de la vanilline, la formule :



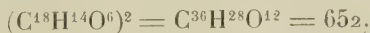
*Condensation de la réSORCINE et du pipéronal
en liqueur acétique.*

Cette réaction de condensation a lieu comme dans le cas précédent, en remplaçant 7 g. 60 de vanilline par 7 g. 50 de pipéronal. La réaction est plus lente et demande 2 jours. On obtient finalement un composé cristallisant difficilement de sa solution acétique par refroidissement.

Aiguilles cristallines, se colorant rapidement en rose à la lumière, se résinifiant à chaud. Desséché dans le vide à 45°-50°, ce composé fournit à l'analyse les résultats suivants :

I.	Prise d'essai = 0 g. 1533	CO ² = 0 g. 3926	H ² O = 0 g. 0567
II.	» = 0 g. 1706	CO ² = 0 g. 4308	H ² O = 0 g. 0620
	I	II	Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁰ O ⁴
C o/o	69,85	68,87	69,42
H o/o	4,11	4,02	4,15

Dérivé acétylé de la pipéronylidène-résorcine



Ce dérivé se prépare comme celui provenant de l'acétylation de la vanillyldène-résorcine, et présente des caractères identiques.

Cristaux incolores, solubles à l'ébullition dans l'alcool, l'acide acétique, et surtout dans la nitrobenzine, fondant

au-dessus de 370°. L'analyse du produit sec donne les résultats suivants :

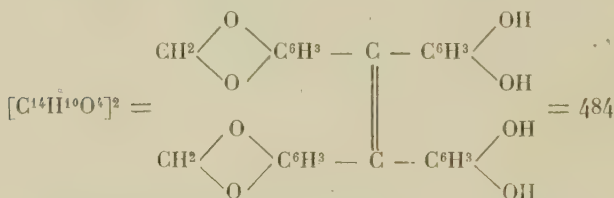
I.	Prise d'essai = 0 g. 1586	CO ² = 0 g. 3850	H ² O = 0 g. 0585
II.	" = 0 g. 1717	CO ² = 0 g. 4216	H ² O = 0 g. 0675

	I	II	Calculé pour C ¹⁸ H ¹⁴ O ⁶
C o/o	66,46	66,96	66,26
H o/o	4,11	4,37	4,26

La détermination du poids moléculaire par cryoscopie dans la nitrobenzine permet d'attribuer à ce composé la formule = [C¹⁸H¹⁴O⁶]² = 652.

Une dissolution de 0 g. 1341 dans 37 g. 437 de nitrobenzine donne un abaissement du point de congélation de 0°04, ce qui correspond à un poids moléculaire de 618.

Le produit de condensation de la résorcine et du pipéronal a donc la formule :



Note sur l'emploi de la méthode cryoscopique pour déterminer le poids moléculaire de dérivés acétylés des combinaisons de la résorcine et de divers aldéhydes aromatiques.

Pour déterminer le poids moléculaire de ces dérivés, nous avons utilisé leur solubilité dans la nitrobenzine, afin d'employer ce liquide comme solvant dans l'essai cryoscopique. Cette solubilité est faible (4 o/oo à 5°), et, étant donné le poids moléculaire élevé de ces corps (564, par exemple), il ne fallait pas s'attendre à observer un abaissement du point de congélation supérieur à quelques centièmes de degrés. Nous avons opéré de la façon suivante pour avoir une exactitude satisfaisante :

PURIFICATION DE LA NITROBENZINE. — Nous avons distillé dans le vide (30 mm.) la nitrobenzine commerciale et recueilli le cœur de distillat qui passe à 111° - 112° .

DÉTERMINATION DU POINT DE CONGÉLATION DE LA NITROBENZINE. — En opérant avec un thermomètre permettant d'évaluer le 1/100 de degré, le point de congélation a varié au cours des divers essais de $+5^{\circ}35$ à $+5^{\circ}41$. La plupart des auteurs indiquent pour cette constante : 3° ; toutefois Tammann (Ann. d. Phys., t. LXVI, p. 491) a trouvé $5^{\circ}17$.

DÉTERMINATION DU POINT DE CONGÉLATION DE LA SOLUTION. — Ayant pesé un poids déterminé du solvant dans le tube du cryoscope, nous avons calculé la quantité du dérivé acétylé à ajouter pour obtenir une solution complète à la température de l'expérience, produisant un abaissement du point de congélation voisin d'un nombre exact de centièmes de degrés ($0^{\circ}04$ à $0^{\circ}05$), et nous avons dissous dans la nitrobenzine un poids aussi voisin que possible du poids calculé.

Quoique l'abaissement constaté soit faible, comme le poids moléculaire du corps considéré doit être : P , ou $P \times 2$, ou $P \times n$, l'indication donnée par cette méthode est assez rigoureuse si l'on opère avec précaution, pour permettre l'établissement de la formule du composé.

CHAPITRE VI

Etude de la condensation de la résorcine et du xanthydrol

PARTIE THÉORIQUE

On sait que, dans le xanthydrol, l'oxhydride alcoolique est extrêmement mobile et que, par suite, ce composé constitue un excellent réactif, se condensant avec facilité avec les corps possédant des atomes d'hydrogène aisément remplaçables. R. Fosse et ses élèves étudièrent les

réactions du xanthydrol $\text{HOCH} \begin{array}{c} \diagup \text{C}^6\text{H}^4 \\ \diagdown \text{C}^6\text{H}^4 \end{array} \text{O}$, et du naphthopyra-

nol : $\text{HOCH} \begin{array}{c} \diagup \text{C}^{10}\text{H}^6 \\ \diagdown \text{C}^{10}\text{H}^2 \end{array} \text{O}$, dans de nombreuses séries de la

chimie organique et obtinrent des résultats très intéressants. En collaboration avec Robyn, R. Fosse fit agir le bromure

de dinaphthopyryle : $\text{BrCH} \begin{array}{c} \diagup \text{C}^{10}\text{H}^6 \\ \diagdown \text{C}^{10}\text{H}^6 \end{array} \text{O}$, sur la résorcine mono-

sodée ⁽¹⁾; il obtint un mélange de résorcines mono et disubstituées.

Nous avons voulu tenter la réaction de condensation de la résorcine et du xanthydrol, en présence de méthylate de sodium : l'action est vive et rapide, mais n'aboutit qu'à des produits résineux incristallisables. L'action de l'acide acétique, à la température du laboratoire, donne au contraire un produit cristallisé facile à étudier. Le mélange des deux solutions acétiques de résorcine et de xanthydrol, se colore en violet foncé, et au bout de quelques minutes, il apparaît dans le liquide des cristaux formant très rapidement un abondant précipité incolore. Celui-ci séparé au bout de 12 heures se dissout aisément dans l'alcool à 95° et l'on peut

⁽¹⁾ *C. R.*, t. CLX, p. 1538.

obtenir par cristallisation fractionnée la monoxanthylrésorcine relativement peu soluble dans l'alcool et la dixanthylrésorcine, très soluble dans ce solvant.

La monoxanthylrésorcine (point de fusion au bloc de Maquenne : 178° - 179°) correspond à la formule, $C^{19}H^{14}O^3$, et donne un dérivé diacétylé : $C^{23}H^{18}O^5$.

La dixanthylrésorcine (point de fusion au bloc de Maquenne : 255° - 257°) répond à la formule : $C^{32}H^{22}O^4$, et la composition de son dérivé diacétylé a été vérifiée par l'analyse élémentaire et la détermination de l'indice d'acétyle.

Dans le but d'établir la constitution de la monoxanthylrésorcine, nous avons fait agir le xanthidrol sur quelques dérivés de la résorcine de constitution connue, tels que la chloro-4-résorcine, la nitroso-4-résorcine, et les résorcines di-, -tri- et tétra-éthylées. La réaction de condensation a été positive sauf dans le cas de la tétra-éthylrésorcine, ce qui nous permet de penser que la substitution se fait en (4) ou en (2) sans que nous puissions toutefois conclure entre ces deux positions.

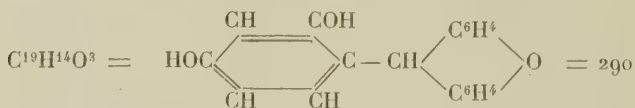
Nous avons dès lors tenté d'éliminer le chlore de la chloro-xanthylrésorcine afin de voir si la monoxanthylrésorcine ainsi produite possédait les constantes de la monoxanthylrésorcine précédemment décrite. Mais l'atome de chlore est très fortement lié dans la molécule et les réactifs hydrogénants qui permettent en général de le détacher, tels que l'amalgame de sodium, ou l'alcool et le sodium, agissent également sur la molécule de résorcine et donnent des dérivés de l'hydrorésorcine. Le produit final de la réaction, exempt de chlore, n'a pu être obtenu à l'état cristallisé. L'action du magnésium n'a pas permis non plus d'obtenir de résultats satisfaisants.

Nous avons pu résoudre ce problème de constitution en utilisant les considérations suivantes : les essais précédents nous avaient permis d'obtenir en particulier le nitroso-4-xanthyl-2-résorcine par action de la nitroso-résorcine sur

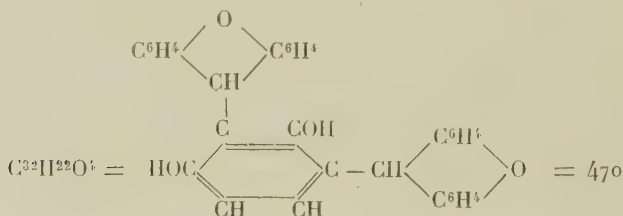
le xanthydrol. Or, la monoxanthylrésorcine est susceptible de donner un dérivé nitrosé, par action du nitrite d'amyle, en présence de méthylate de sodium. Le corps ainsi obtenu, tout en présentant la même composition centésimale que le composé précédent, ne possède pas les mêmes constantes physiques. On a ainsi deux isomères. Alors que la nitroso-4-xanthyl-2-résorcine fond à 212° , la xanthylrésorcine nitrosée fond à 296° - 297° .

Dès lors, il est permis de généraliser à ce cas la règle qui préside à la substitution des dérivés phénoliques. Il y a fixation du reste xanthyle en para par rapport à l'un des oxydryles, si cette position est libre, et en ortho, si elle est occupée. En effet avec la tétra-éthylrésorcine qui est substituée en (2-4), le xanthydrol ne fournit pas de dérivés de substitution, ce qui indique bien que la substitution se fait en ortho ou en para par rapport à l'un des oxydryles. Dans la nitroso-4-résorcine le reste xanthyle se fixe en (2), tandis que dans la xanthyl-4-résorcine, le reste nitroso se place en (2), la position (4) étant occupée.

Nous pouvons donc attribuer à la monoxanthylrésorcine la formule de constitution suivante :



et à la dixanthylrésorcine, la formule :

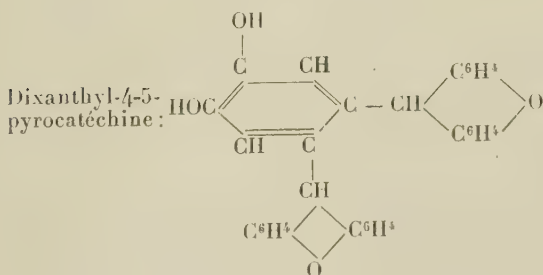
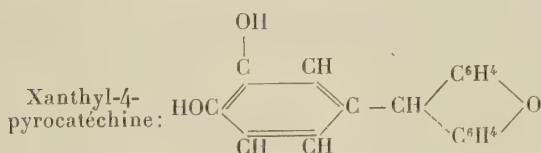


La dixanthylrésorcine se forme en effet facilement par condensation d'une molécule de monoxanthylrésorcine avec une molécule de xanthydrol en liqueur acétique. Elle ne

donne en outre pas de dérivé nitrosé, les positions (2) et (4) étant occupées par deux restes xanthyle.

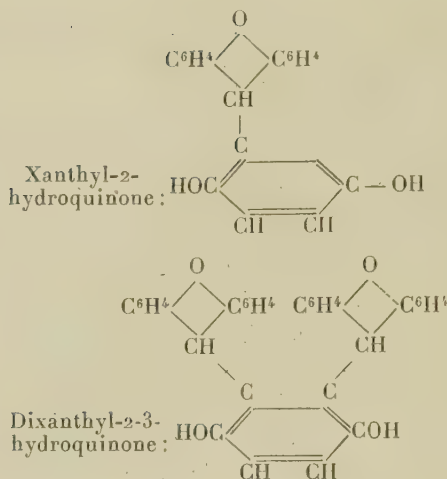
Nous avons étendu cette réaction de condensation du xanthydrol en liqueur acétique aux deux autres diphénoles, la pyrocatechine et l'hydroquinone. Dans ces deux cas la réaction est plus lente, mais il est possible de séparer, au bout de quelques jours, un produit cristallisé. Par cristallisation fractionnée dans le benzène nous avons obtenu les dérivés mono- et di-xanthylés de ces deux diphénoles.

Si les dérivés monochlorés de la pyrocatechine et de l'hydroquinone donnent encore des produits de substitution avec le xanthydrol, la réaction est négative dans le cas des dérivés dihalogénés. La pyrocatechine étant chlorée en (4) et l'hydroquinone en (2), les dérivés dihalogénés que nous avons utilisés étant la dichloro-4-5-pyrocatechine ⁽¹⁾ et la di-chloro-2-3-hydroquinone ⁽²⁾, nous pouvons attribuer les formules suivantes aux xanthylpyrocatechines et aux xanthylhydroquinones :



⁽¹⁾ PERATONER, *Gaz. Chim. Ital.*, t. XXVIII (1), p. 222.

⁽²⁾ PERATONER, *Gaz. Chim. Ital.*, t. XXIV (2), p. 375.



Dans le cas de la pyrocatechine la première substitution a lieu en para- par rapport à l'un des oxhydroyles, la deuxième ayant lieu aussi en para- par rapport au second.

Dans le cas de l'hydroquinone, les deux substitutions se font en ortho et en méta- par rapport à l'un des oxhydroyles.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Condensation de la résorcine avec le xanthidrol

1° *En présence de méthylate de sodium.* — La condensation du xanthidrol et de la résorcine, en présence de méthylate de sodium, conduit à un produit résineux, difficile à laver et incristallisable.

2° *En présence d'acide acétique.* — 11 g. de résorcine sont dissous dans 30 cm³ d'acide acétique cristallisable, et additionnés de 19 g. 80 de xanthidrol. La solution se colore en violet foncé, et au bout de quelques minutes, il apparaît des cristaux dans le liquide. Le mélange est abandonné 12 heu-

res à la température du laboratoire, et le précipité abondant qui s'est déposé à l'état cristallin est séparé. La liqueur acétique est concentrée par distillation, et par refroidissement, il se sépare une nouvelle quantité de cristaux que l'on ajoute aux précédents.

Après essorage et lavage à l'acide acétique, le précipité est traité par l'alcool à l'ébullition, et par cristallisations fractionnées dans ce solvant, on sépare un produit plus soluble dont le point de fusion est : 255° - 257° , d'un autre moins soluble dont le point de fusion est de 178° - 179° .

Ces produits desséchés dans le vide sur du chlorure de calcium fondu, ont donné à l'analyse les résultats suivants :

Produit 1 (point de fusion : 255° - 257°).

I.	Prise d'essai	= 0 g.	1505	CO ²	= 0 g.	4495	H ² O	= 0 g.	0616
II.	»	= 0 g.	1720	CO ²	= 0 g.	5162	H ² O	= 0 g.	0690

Soit :

	I	II	Calculé pour C ²² H ²² O ⁴
C o/o	81,46	81,86	81,70
H o/o	4,55	4,46	4,68

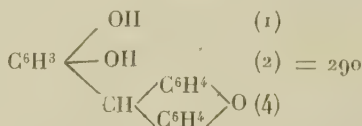
Ce produit est constitué par de la dixanthylrésorcine.

Produit 2 (point de fusion : 178° - 179°).

I.	Prise d'essai	= 0 g.	1425	CO ²	= 0 g.	4121	H ² O	= 0 g.	0610
II.	»	= 0 g.	1449	CO ²	= 0 g.	4172	H ² O	= 0 g.	0607

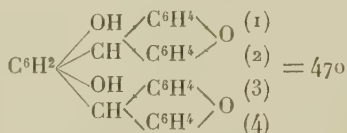
	I	II	Calculé pour C ¹⁹ H ¹⁴ O ³
C o/o	78,88	78,52	78,62
H o/o	4,75	4,65	4,83

Ce produit est constitué par de la monoxanthylrésorcine.

Caractères de la monoxanthyl-4-résorcine :

cristaux formés d'aiguilles incolores, insolubles dans la potasse aqueuse, solubles dans la potasse alcoolique, propriété caractéristique déjà signalée par R. Fosse ⁽¹⁾, des divers xanthylphénols, étudiés par cet auteur. Solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, et la plupart des solvants organiques.

La monoxanthylrésorcine fond à 178°-179°, et donne par l'action de l'anhydride acétique un dérivé diacétylé.

Caractères de la dixanthyl-2-4-résorcine :

Aiguilles incolores, insolubles dans la potasse aqueuse et solubles dans la potasse alcoolique; très soluble dans l'alcool à 95°, solubles dans l'acide acétique, et les solvants organiques usuels.

La dixanthylrésorcine fond à 255°-257° et donne par l'action de l'anhydride acétique un dérivé diacétylé.

Dérivé diacétylé de la monoxanthylrésorcine

5 g. de monoxanthylrésorcine, additionnés de 5 g. d'acétate de sodium fondu, sont traités pendant 4 heures par 25 cm³ d'anhydride acétique. Par refroidissement, le produit se prend en masse; on lave à l'eau, puis à l'alcool et à

(¹) *Loc. cit.*

l'éther, et l'on fait cristalliser dans l'alcool ou l'acide acétique.

Cristaux incolores, solubles à chaud dans l'alcool, l'éther, le benzène et l'acide acétique. Cristallisé dans ce dernier solvant, il présente un point de fusion de 242° - 243° .

Le produit desséché donne à l'analyse les résultats suivants :

I. Prise d'essai	= 0 g. 1903	CO ²	= 0 g. 5202	H ² O	= 0 g. 0721
II. " "	= 0 g. 1651	CO ²	= 0 g. 4486	H ² O	= 0 g. 0670

Soit :

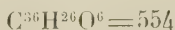
	I	II	Calculé pour C ²³ H ¹⁶ O ³
C o/o	74,55	74,11	73,79
H o/o	4,21	4,51	4,81

La composition du dérivé diacétylé est confirmée par la détermination de l'indice d'acétyle, c'est-à-dire, de la quantité de potasse nécessaire pour saponifier 1 g. de composé acétylé.

Un poids de corps voisin de 0 g. 50 est traité à reflux, pendant 3 heures par 10 cm³ de potasse normale et 10 cm³ d'alcool à 95° . La potasse non combinée est titrée après dilution dans 40 cm³ d'eau en utilisant pour déterminer le terme de la réaction, la touche au papier de tournesol sensible.

	KOH libre (solution N)	KOH combinée (solution N)
Prise d'essai	= 0 g. 525	7 g. 35
»	= 0 g. 512	7 g. 4
Quantité de KOH nécessaire pour saponifier 1 g. de dérivé acétylé.		I = 0 g. 282 II = 0 g. 284
		(chiffre théorique = 0 g. 296)

Dérivé diacétylé de la dixanthylrésorcine.



5 g. de dixanthylrésorcine, additionnés de 5 g. d'acétate de sodium fondu, sont traités pendant 4 heures par 25 cm³

d'anhydride acétique. Par refroidissement le produit se prend en masse, et sa purification est effectuée comme dans le cas précédent.

Ce dérivé acétylé se présente en cristaux incolores, se dissolvant à chaud dans l'alcool, le benzène et l'acide acétique, d'où il cristallise par refroidissement. Son point de fusion est de 262°-263°.

Le produit desséché soumis à l'analyse fournit les résultats suivants :

I. Prise d'essai	= 0 g. 1902	CO ²	= 0 g. 5476	H ² O	= 0 g. 0790
II. »	= 0 g. 1523	CO ²	= 0 g. 4370	H ² O	= 0 g. 0620

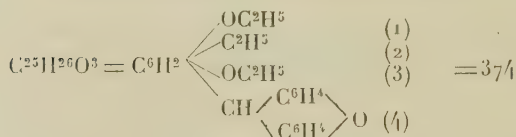
Soit :

			Calculé pour C ³⁸ H ²⁶ O ⁶
C o/o	78,52	78,25	77,90
H o/o	4,61	4,52	4,70

Détermination de l'indice d'acétyle.

	KOH libre (solution N)	KOH combinée (solution N)
I. Prise d'essai	= 0 g. 521	8 g. 1
II. »	= 0 g. 501	8 g. 1
Quantité de KOH nécessaire pour saponifier 1 g. de dérivé acétylé.		I = 0 g. 208 II = 0 g. 211
		(chiffre théorique = 0 g. 202),

Xanthy-4-triéthyl-1-2-3-résorcine.



Ce composé est obtenu dans les mêmes conditions que la xanthy-résorcine, au moyen de 12 g. 50 de triéthyl-résorcine, 6 g. 60 de xanthyrol, en solution dans 30 cm³ d'acide acétique. Après 24 heures, le produit cristallisé est séparé et la

solution acétique est concentrée par distillation. La liqueur refroidie laisse déposer une nouvelle quantité de cristaux, que l'on soumet, en même temps que les précédents, à une cristallisation dans l'acide acétique.

On obtient ainsi des cristaux incolores, insolubles dans les solutions de potasse aqueuse, et solubles dans la plupart des solvants organiques (alcool, éther, benzène). Son point de fusion instantané au bloc de Maquenne est de 201^0-202^0 .

Après dessiccation, il donne à l'analyse les résultats suivants :

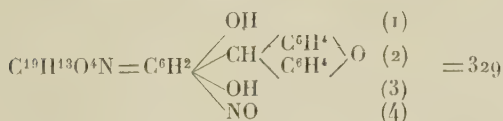
I. Prise d'essai	= 0 g. 1620	CO ²	= 0 g. 4774	H ² O	= 0 g. 1005
II. »	= 0 g. 1751	CO ²	= 0 g. 5130	H ² O	= 0 g. 1070

Soit :

	I	II	Calculé pour C ²² H ¹⁶ O ³
C o/o	80,36	79,94	80,22
H o/o	6,88	6,78	6,95

L'essai de condensation du xanthidrol et de la tétraéthyl-résorcine, en présence d'acide acétique, a donné un résultat négatif.

Nitroso-4-xanthyl-2-résorcine.



2 g. 78 de nitroso-4-résorcine, dissous dans 50 cm³ d'acide acétique, sont additionnés de 3 g. 96 de xanthidrol. La réaction de condensation est moins rapide que dans les essais précédents. Après 48 heures, les cristaux rouge brunâtre qui se sont déposés, sont séparés, et la solution acétique est concentrée par distillation. Le dépôt formé par refroidissement est avec le précédent soumis à une nouvelle cristallisation dans l'alcool.

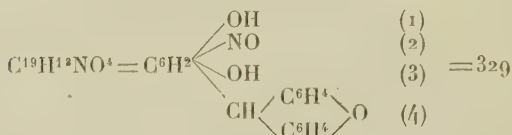
Cristaux rouge foncé, brillants, de point de fusion : 212^0 ,

solubles dans les solutions alcooliques de potasse ; solubles dans le benzène et l'alcool et l'acide acétique à l'ébullition.

A l'analyse ils donnent les résultats suivants :

I. Prise d'essai	= 0 g. 1635	CO ²	= 0 g. 4176	H ² O	= 0 g. 0514
II. »	= 0 g. 1940	CO ²	= 0 g. 4970	H ² O	= 0 g. 0610
III. »	= 0 g. 1230			N _{0,760}	= 4 cm ³ , 2
IV. »	= 0 g. 1121			N _{0,760}	= 3 cm ³ , 8
	I	II	III	IV	Calculé pour C ¹⁰ H ¹² NO ⁴
C o/o	69,66	69,86	—	—	69,53
H o/o	3,49	3,48	—	—	3,94
N o/o	—	—	4,27	4,24	4,27

Nitroso-2-xanthyl-4-résorcine.



A une solution de méthylate de sodium préparée au moyen de 0 g. 46 de sodium et 4 g. 60 d'alcool méthylique absolu, placée dans un ballon bien sec, on ajoute 6 g. 48 de xanthyl-4-résorcine, puis dans le mélange maintenu à l'abri de l'air et convenablement refroidi, à la température de la glace fondante, on introduit petit à petit 2 g. 34 de nitrite d'amyle récemment distillé. On laisse le mélange dans la glace pendant 7 à 8 heures. Le produit se prend en masse rougeâtre que l'on essore et qu'on lave à l'éther. Dissous dans l'eau, le sel alcalin du dérivé nitrosé obtenu est décomposé par acidification de la solution par l'acide sulfurique dilué et froid. Le précipité jaune verdâtre, desséché, est dissous dans un mélange à parties égales d'alcool et d'acétone. On distille jusqu'à ce que le liquide se trouble. Par refroidissement, le dérivé nitrosé de la xanthylrésorcine se sépare en cristaux jaune d'or, apparaissant au microscope en lamelles hexagonales, de point de fusion : 295°-296°. Ces cristaux sont peu

solubles dans l'alcool, la benzine, le toluène, le chloroforme, mais très solubles dans l'acétone.

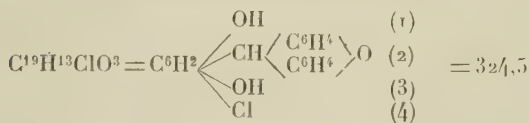
Le produit desséché donne à l'analyse les résultats suivants :

I. Prise d'essai	= 0 g. 1901	CO ²	= 0 g. 4880	H ² O	= 0 g. 0601
II. »	= 0 g. 1833	CO ²	= 0 g. 4675	H ² O	= 0 g. 0591
III. »	= 0 g. 1531			N _{0,760}	= 5 cm ³ , 3
IV. »	= 0 g. 1602			N _{0,760}	= 5 cm ³ , 3

Soit :

	I	II	III	IV	Calculé pour C ¹⁹ H ¹³ NO ⁴
C o/o	70,01	69,56	—	—	69,53
H o/o	3,51	3,58	—	—	3,94
N o/o	—	—	4,32	4,14	4,27

Chloro-4-xanthyl-2-résorcine.



4 g. 34 de chloro-résorcine sont dissous dans 20 cm³ d'acide acétique, et à la solution on ajoute 5 g. 94 de xanthhydrol. La liqueur se colore en rouge violacé et les premiers cristaux apparaissent au bout de 1 h. 1/2 à 2 heures. Après 24 heures, les cristaux sont séparés et la liqueur acétique est concentrée par distillation. Les cristaux déposés pendant le refroidissement sont en même temps que ceux qui se sont déposés spontanément, recristallisés dans le benzène.

Cristaux incolores, de point de fusion : 215°, solubles à chaud dans l'acide acétique, plus solubles dans le benzène, et l'alcool à 95°.

Desséchée, la chloro-xanthyl-résorcine fournit à l'analyse les résultats suivants :

I. Prise d'essai	= 0 g. 1821	CO ²	= 0 g. 4690	H ² O	= 0 g. 064
II. »	= 0 g. 1874	CO ²	= 0 g. 4840	H ² O	= 0 g. 070
III. »	= 0 g. 2132			AgCl	= 0 g. 0898
IV. »	= 0 g. 2047			AgCl	= 0 g. 0872

	I	II	III	IV	Calculé pour $C^{19}H^{13}ClO^2$
C o/o	70,32	70,44			70,26
H o/o	3,90	4,14			4,01
Cl o/o			10,41	10,53	10,94

Par action du chlorure de sulfuryle sur la monoxanthyl-résorcine en solution étherée, il n'y a pas fixation de chlore sur celle-ci et, à la fin de la réaction, le produit cristallisé isolé répond aux caractères de la mono-xanthyl-résorcine, et ne possède pas de chlore dans sa molécule.

CONDENSATION DE L'HYDROQUINONE ET DU XANTHYDROL
EN LIQUEUR ACÉTIQUE

11 g. d'hydroquinone sont dissous dans 75 cm³ d'acide acétique à la température du bain-marie, et la solution est additionnée de 19 g. 80 de xanthydrol. La liqueur prend une teinte jaune verdâtre, et elle est abandonnée pendant 1 à 2 jours à la température du laboratoire. Dès les premières heures de la réaction on voit apparaître des cristaux légèrement jaune verdâtre et le dépôt devient de plus en plus notable. Il est séparé et le filtrat acétique est concentré au 1/3 de son volume par distillation; par refroidissement, une nouvelle quantité de cristaux se sépare. Après essorage et lavage à l'acide acétique, l'ensemble des cristaux est soumis à la cristallisation fractionnée dans le benzène. On sépare ainsi à côté d'une quantité notable d'un composé cristallisé fondant à 215°-216° une quantité plus faible de cristaux fondant à 231°-232°.

Après dessiccation dans le vide sur du chlorure de calcium fondu, ils ont été soumis à l'analyse.

Produit 1 (point de fusion : 215°-216°).

I. Prise d'essai = 0g. 1506	CO ² = 0g. 4338	H ² O = 0g. 0640
II. » = 0g. 1621	CO ² = 0g. 4675	H ² O = 0g. 0684

	I	II	Calculé pour $C^{19}H^{14}O^3$
C o/o	78,55	78,70	78,62
H o/o	4,72	4,68	4,83

Ce produit présente la composition du dérivé mono-xanthylé de l'hydroquinone.

Produit 2 (point de fusion : 231°-232°)

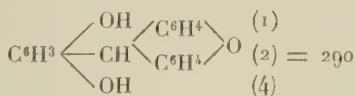
I. Prise d'essai	= 0 g. 1718	CO ² = 0 g. 5130	H ² O = 0 g. 0701
II. »	= 0 g. 1350	CO ² = 0 g. 4051	H ² O = 0 g. 0648

Soit :

	I	II	Calculé pour $C^{22}H^{22}O^4$
C o/o	81,43	81,84	81,70
H o/o	4,54	5,33	4,68

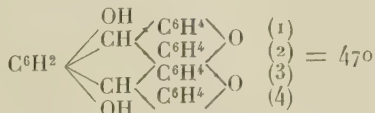
Ce produit présente la composition d'un dérivé dixanthylé de l'hydroquinone.

Caractères de la monoxanthyl-2-hydroquinone :



Cristaux légèrement jaune verdâtres ne devenant pas complètement incolores même après plusieurs cristallisations, et l'action du noir animal. Solubles à chaud dans l'alcool, l'acide acétique et le benzène, très solubles dans l'éther, insolubles dans les solutions de potasse aqueuse, etc., solubles dans la potasse alcoolique. Le point de fusion est de 215°-216°.

Caractères de la dixanthyl-2-3-hydroquinone :

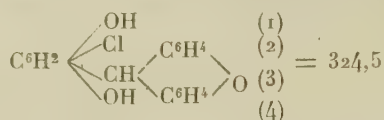


Cristaux incolores possédant des caractères de solubilité

assez semblables à ceux du dérivé mono-substitué. Cependant sa solubilité dans le benzène et dans l'alcool est plus considérable, ce qui permet la séparation par cristallisation fractionnée dans ces solvants. Le point de fusion du dérivé dixanthylé est : 231°-232°.

CONDENSATION DE LA CHLORO-2-HYDROQUINONE ET DU XANTHYDROL
EN LIQUEUR ACÉTIQUE

Chloro-2-xanthyl-3-hydroquinone



4 g. 34 de chloro-2-hydroquinone, préparée par la méthode de Lévy et Schultz (¹), sont dissous dans 20 cm³ d'acide acétique et la solution est additionnée de 5 g. 99 de xanthydrol. La liqueur se colore en jaune foncé, et au bout d'une heure on voit apparaître des cristaux. Au bout de 24 heures, le précipité est séparé et la solution, concentrée par distillation, laisse déposer une nouvelle quantité de cristaux, qui sont soumis, avec les premiers, à une cristallisation dans le benzène.

Cristaux incolores solubles dans l'alcool, le benzène, l'acide acétique et l'éther. Le point de fusion instantané est de 236°-237°.

Desséchés, ils donnent à l'analyse les résultats suivants :

I. Prise d'essai	= 0 g. 1604	CO ² = 0 g. 4132	H ² O = 0 g. 0549
II. »	= 0 g. 1932	CO ² = 0 g. 5012	H ² O = 0 g. 0715
III. »	= 0 g. 2426	AgCl = 0 g. 1095	

Soit :

	I	II	III	Calculé pour C ¹⁹ H ¹³ ClO ³
C o/o	70,33	70,75	—	70,26
H o/o	3,82	4,12	—	4,01
Cl o/o	—	—	11,14	10,94

(¹) *Lieb. Ann.*, t. CCX, p. 138.

CONDENSATION DE LA PYROCATÉCHINE ET DU XANTHYDROL,
EN LIQUEUR ACÉTIQUE

11 g. de pyrocatechine sont dissous dans 75 cm³ d'acide acétique à la température du bain-marie. A la solution, on ajoute 19 g. 80 de xanthidrol. La liqueur devient rouge foncé et elle est abandonnée à la température du laboratoire pendant 1 à 2 jours. Les premiers cristaux n'apparaissent dans le mélange qu'au bout de 2 à 3 heures. Le produit de la réaction, séparé comme dans le cas de l'hydroquinone, est soumis à la cristallisation fractionnée en utilisant le benzène comme solvant.

On sépare ainsi, à côté d'une proportion notable d'un produit fondant à 205°-206°, une faible quantité de cristaux fondant à 236°-237°.

Les produits desséchés présentent la composition suivante :

Produit 1 (point de fusion : 205°-206°)

I	Prise d'essai = 0 g. 1293	CO ² = 0 g. 3740	H ² O = 0 g. 0546
II.	» = 0 g. 1425	CO ² = 0 g. 4110	H ² O = 0 g. 0612

Soit :

	I	II	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁰ O ³
C o/o	78,88	78,68	78,62
H o/o	4,68	4,77	4,83

Ces chiffres correspondent à ceux d'un dérivé monoxanthylé de la pyrocatechine.

Produit 2 (point de fusion : 236°-237°)

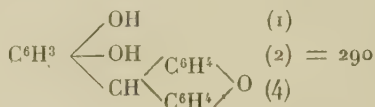
I.	Prise d'essai = 0 g. 1428	CO ² = 0 g. 4282	H ² O = 0 g. 0585
II.	» = 0 g. 1505	CO ² = 0 g. 4491	H ² O = 0 g. 0630

Soit :

	I	II	Calculé pour C ¹² H ¹² O ⁴
C o/o	81,79	81,39	81,70
H o/o	4,55	4,64	4,68

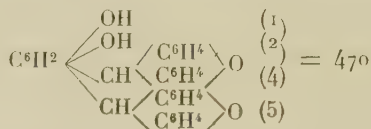
Ce produit présente la composition d'un dérivé dixanthylé de la pyrocatéchine.

Caractères de la monoxanthyl-4-pyrocatéchine



Cristaux légèrement jaunâtres, solubles dans l'alcool, l'acide acétique, le benzène, à l'ébullition. Ces cristaux sont insolubles dans les solutions aqueuses de potasse, mais solubles dans les solutions alcalines alcooliques. Le point de fusion de ce dérivé monoxanthylé est de 205°-206°.

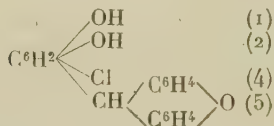
Caractères de la dixanthyl-3-5-pyrocatéchine



Cristaux incolores, plus solubles que le composé précédent dans les divers solvants, ce qui permet la séparation par cristallisation fractionnée. Le point de fusion est de 235°-236°.

CONDENSATION DE LA CHLORO-4-PYROCATÉCHINE AVEC LE
XANTHYDROL, EN PRÉSENCE D'ACIDE ACÉTIQUE

Chloro-4-xanthyl-5-pyrocatéchine :



2 g. 17 de chloro-4-pyrocatéchine, préparée par la méthode de Peratoner ⁽¹⁾, sont dissous dans 15 cm³ d'acide acétique, et la solution est additionnée de 3 g. de xanthidrol.

⁽¹⁾ *Gaz. Chem. Ital.*, t. XXVIII (1), p. 222.

La liqueur se colore en rouge foncé, et les premiers cristaux apparaissent dans le liquide au bout d'une heure et demie environ. Le précipité est essoré, après 24 heures de contact, et la solution acétique laisse déposer après concentration par distillation, une nouvelle quantité de cristaux, qui, après essorage, sont soumis à une cristallisation dans le benzène.

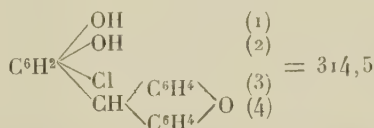
Cristaux incolores, solubles dans l'alcool, l'éther, les hydrocarbures. Le point de fusion instantané est 224° ; à l'analyse, le produit desséché donne les résultats suivants :

I. Prise d'essai	= 0 g. 1530	H ² O	= 0 g. 0601	CO ²	= 0 g. 3942
II. »	= 0 g. 1834	H ² O	= 0 g. 0730	CO ²	= 0 g. 4780
III. »	= 0 g. 2502	AgCl	= 0 g. 1135		
IV. »	= 0 g. 1724	AgCl	= 0 g. 0798		

Soit :

	I	II	III	IV	Calculé pour C ¹⁹ H ¹³ ClO ³
C o/o	70,26	71,14	—	—	70,26
H o/o	4,36	4,42	—	—	4,01
Cl o/o	—	—	11,22	11,45	10,94

Le produit de condensation de la chloro-4-pyrocatéchine et du xanthidrol correspond donc à la formule :



La 4-5-dichloropyrocatéchine préparée suivant les indications de Peratoner ⁽¹⁾ ne se combine pas, en liqueur acétique, avec le xanthidrol.

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

CONCLUSIONS

Au cours de ce travail, nous avons indiqué de nouveaux modes de préparation pour un certain nombre de composés déjà obtenus par divers auteurs, tels que les éthylrésorcines, les nitrosorésorcines, l'acide β -résorcylique et la combinaison benzylidénique de la résorcine. Nous avons, en outre, préparé et étudié plusieurs corps nouveaux, qui nous étaient nécessaires pour vérifier l'existence des formes tautomères de la résorcine, et pour déterminer la place des substitutions dans les dérivés de ce composé.

Le calcul de la réfraction moléculaire de la tétra-éthylrésorcine a permis de confirmer la formule attribuée à ce corps, et l'étude des dérivés di- et tri-éthylés de la chloro-4-résorcine nous a fourni une nouvelle preuve de la tautométrie de la résorcine.

L'action du méthylate de sodium, comme agent de condensation a été utilisée pour la préparation de la mono- et de la dinitrosorésorcine. Grâce à ce réactif, nous avons aussi préparé la résorcine sodée sur laquelle nous avons fixé l'anhydride carbonique, afin d'obtenir l'acide β -résorcylique.

Les condensations effectuées en présence d'acide acétique conduisent facilement à la préparation des combinaisons de la résorcine et de quelques aldéhydes de la série aromatique (benzaldéhyde, vanilline, pipéronal). Les dérivés mono- et di-xanthylés des trois diphénols ont été obtenus en utilisant ce même agent de condensation.

La formule de la combinaison benzylidénique de la résorcine n'était pas établie sur des bases expérimentales très sûres, en raison des nombreuses difficultés à surmonter pour obtenir un corps bien cristallisé et anhydre, dont il fût possible d'effectuer l'analyse et de déterminer le poids moléculaire; nous avons pu résoudre ces différentes ques-

tions et démontrer que le composé préparé dans les conditions que nous avons indiquées est un dimère de la combinaison équimoléculaire de la résorcine et de la benzaldéhyde.

Afin de fixer la place des substitutions dans le noyau de la résorcine, nous avons étudié un certain nombre de dérivés de l'acide résorcylrique, de la benzylidène-résorcine et de la xanthyl-résorcine.

Nous avons établi que, dans les cas indiqués, l'atome d'hydrogène le plus aisément remplaçable est celui qui occupe la position (4), c'est-à-dire qui est en para- par rapport à l'un des oxhydryles, les dérivés di-substitués étant en (2-4). C'est, en somme, la loi générale de substitution dans le noyau phénolique.

Des résultats que nous avons obtenus nous pouvons conclure que, si dans quelques réactions, la résorcine se conduit comme un dérivé cétonique, dans la plupart des cas, elle agit sous sa forme phénolique. Si dans les condensations effectuées en présence de méthylate de sodium, par exemple, la résorcine réagissait sous sa forme cétonique, il semble que l'atome d'hydrogène le plus facilement remplaçable devrait appartenir au groupe (— CH² —), placé entre les deux carbonyles ; or, sauf dans le cas des éthyrrésorcines, c'est en (4) que se place la première substitution.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les indices de réfraction des corps solides,
liquides et gazeux. Méthodes de mesure et
résultats.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 8 mai 1922.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
P. APPELL.

